CHEM. LIBRARY
OCT 11 1921

1920/21. No. 7—9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 101.

SIEBENTES BIS NEUNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 101 ℳ 50.—. Nach dem Auslande in der Währung des betr. Landes.

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Walther Dilthey: Über Pyryliumverbindungen. VIII. (Mitbearbeitet von G. Bauriedel, G. Geisselbrecht, A. Seeger und J. Winkler 177

W. Dilthey und Chr. Bloss: In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. IX) 207

Arbeiten aus dem Militärversuchsamt.

F. Lenze, B. Pleus und J. Müller: Über Untersuchungen von Holzzellstoff 213

Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.

B. Linke: Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren auf Benzo- und Toluchinon 265

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Über Pyryliumverbindungen. VIII;

von

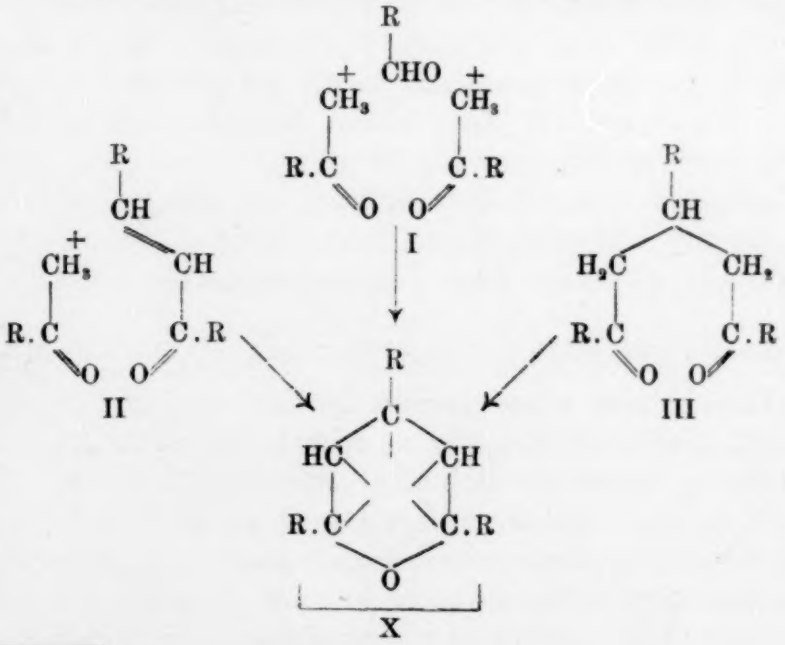
Walther Dilthey.

(Mitbearbeitet von **G. Bauriedel, G. Geisselbrecht, A. Seeger** und **J. Winkler.**)

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

In verschiedenen Mitteilungen[1]) wurde gezeigt, daß arylierte Pyryliumsalze aus aromatischen 1,5-Diketonen durch Oxydation und Kondensation erhalten werden und zwar, daß es nicht immer nötig ist, die 1,5-Diketone zuvor zu bereiten, sondern daß die zu diesen führenden Ausgangssubstanzen direkt zur Pyrylsalzkondensation in Anwendung kommen können. Nach folgenden drei Schemen kann also gearbeitet werden.[2])



[1]) 7. Mitteilung: Ber. **53**, 261 (1920).

[2]) R bedeutet einen arom. Rest. Über die Formulierungsart vgl. l. c.

Da von diesen drei Methoden I hier und da versagt, III sich häufig deswegen verbietet, weil die alkalische Kondensation zum 1,5-Diketon schlecht verläuft, ist II als die beste zu bezeichnen. Als Kondensationsmittel kommt vornehmlich Acetanhydrid, als Oxydationsmittel Eisenchlorid in Betracht, wobei die Hydratform des Eisenchlorids gegenüber der wasserfreien manchmal den Vorzug verdient. Die Ausbeuten an Eisensalz betragen durchschnittlich 30% der Theorie.

In Fällen, in denen die Acetanhydridmethode versagt, können z. B. die Chloride des Phosphors benutzt werden, mit denen auch das fünffach phenylierte Benzamaron in ein Pyryliumsalz übergeführt werden kann.

Eine andere Methode, die zu in 4-Stellung unsubstituierten Pyryliumsalzen führt, geht von Zimtaldehydkondensationsprodukten aus.[1]) Als Oxydationsmittel kommt in diesem Falle neben Eisenchlorid Antimonpentachlorid in Betracht.

Die Konstitution der arylierten Pyryliumsalze.

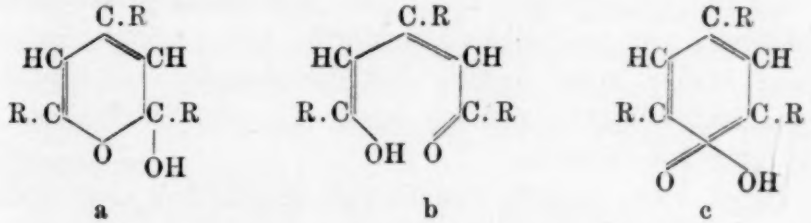
Die beiden Darstellungsmethoden für Pyryliumsalze sind solche, welche bei Gegenwart von Stickstoff in Form von Ammoniak oder Hydroxylamin zu Pyridinderivaten führen. Tatsächlich gehen alle einfachen Pyryliumsalze mit Ammoniak schon in der Kälte quantitativ in die entsprechenden Pyridine über. Damit ist ihre Konstitution, was die Reihenfolge der Phenylreste betrifft, eindeutig festgelegt. Durch diese Reaktion unterscheiden sich die Pyryliumsalze von den Benzopyryliumund Xanthyliumsalzen, die mit Ammoniak nicht in die entsprechenden Chinolin- bzw. Acridinderivate übergehen.

Die Pseudobasen der arylierten Pyryliumsalze.

Obwohl nun schon eine große Zahl arylierter Pyryliumsalze dargestellt wurde, war es doch bisher nicht möglich, die den Salzen zugrunde liegenden Basen zu isolieren. Diese müssen 1. wasserlöslich, 2. farbig sein, da die Salze dies auch sind. An Stelle dieser echten Basen erhält man stets wasserunlösliche, fast farblose Substanzen, die ihrerseits mit Säuren die Salze wieder zurückgeben und daher als Pseudobasen be-

[1]) Ber. 50, 1008 (1917).

zeichnet werden. Das basische Hydroxyl muß also aus der ionogenen Bindung an ein C-Atom des positiven Komplexes gewandert sein, ganz analog dem Vorgang, der sich beim Übergang der Triphenylmethylsalze in Triphenylcarbinol oder der Xanthyliumsalze in Xanthydrol vollzieht. Während es jedoch bei diesen Verbindungen kaum zweifelhaft war, daß das Methan-C-Atom als hydroxylbindend anzusehen sei, wurde dies bei den Pseudobasen der Benzopyryliumsalze strittig, denn Decker und Fellenberg[1]) formulierten die letztgenannten im Gegensatz zu Gomberg, Bülow und anderen nicht als 4-, sondern als 2-Benzopyranole. Nachdem nun durch die Bildung von Disemicarbazonen einwandfrei nachgewiesen werden konnte, daß nur ein in Nachbarstellung zum Sauerstoff befindliches C-Atom als Haftstelle des Hydroxyls in Frage kam, ergab sich für die Pseudobasen der arylierten Pyryliumsalze die Formel eines 2-Pyranols, wobei die Möglichkeit einer Formulierung mit offener Kette nicht außer acht gelassen wurde (IV a und b).

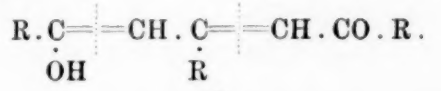


IV

Für ihre Benzopyranolformel haben Decker und Fellenberg allerdings keine Beweise beigebracht, sie erwähnen zwar, daß 2,3-Diphenylbenzopyranol-2 mit Alkoholen die entsprechenden Äther gibt, ohne dieselben jedoch näher zu beschreiben. Ebensowenig gelang es uns, strikte Beweise für die Pyranolformel zu finden. Als einziger solcher wurde ein Methyläther des 2,4,6-Triphenylpyranols angeführt. Diese Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure sehr rasch mit tief gelbroter Farbe und zeigt damit, daß sie kein freies Hydroxyl mehr enthält, nach 24 Stunden hat jedoch die Farbe sich nach Gelbgrün aufgehellt mit schwach bläulicher Fluorescenz, ein Zeichen, daß ein freies Hydroxyl zurückgebildet wurde. Dies

[1]) Ann. Chem. **356**, 281 (1907); **364**, 37 (1008).

könnte dem Verhalten eines Sauerstoffäthers vielleicht entsprechen, es wäre jedoch auch beim Übergang einer Keto- in eine Enolform zu erwarten, und somit bedarf dieser Äther noch einer eingehenden Untersuchung, zumal da die beobachtete Bildung von Benzoesäureester auch die Folge einer vorherigen Abspaltung von Benzoesäure sein kann. Um so mehr treten nun die Reaktionen in den Vordergrund, die für die offene Enolformel (IV b) sprechen, nämlich 1. die leichte Bildung von Disemicarbazonen (ganz analog den gesättigten 1,5-Diketonen), 2. die tieffarbige Löslichkeit in alkoholischem Alkali, die mit der Pyranolformel äußerst schwierig erklärbar ist, 3. die leichte Spaltbarkeit mit Alkali bzw. Permanganat in folgendem Sinne:



V

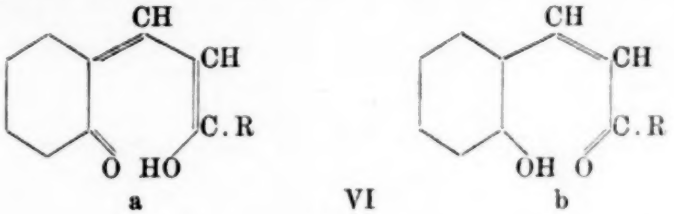
Und nachdem es nun noch gelungen ist[1]), einen Isomeriefall aufzufinden, der sich nur durch die Annahme einer Ketoenoldesmotropie befriedigend erklären läßt, dringt die Auffassung immer mehr durch, daß die Pseudobasen arylierter Pyryliumsalze nichts anderes seien, als die Enolformen ungesättigter 1,5-Diketone.

Damit wäre nun die Brücke zum Xanthydrol abgebrochen, wenn es nicht gelungen wäre, zu zeigen[2]), daß in besonderen Fällen auch das 4-C-Atom hydroxylbindend sein könne, woraus sich ergibt, daß zu ein und demselben Pyryliumsalze die Möglichkeit von zwei strukturisomeren Pseudobasen vorliegt, von denen eine, wenn nämlich das 2-C-Atom in Frage kommt, die Reaktionen der Enolform ungesättigter 1,5-Diketone zeigt. Betrachtet man diese Frage übrigens vom Standpunkt der Atomgruppierung und nicht von dem der Bindung — ob offene Form oder Ring —, so wird man finden, daß sich in einem Enol infolge der Lückenbindungen die Enden so weit nähern können (Formel IV c), daß es nur einer Änderung des Strichesystems bedarf, um zur Pyranolformel zu gelangen.

Größere Schwierigkeit bietet die Übertragung dieser Vor-

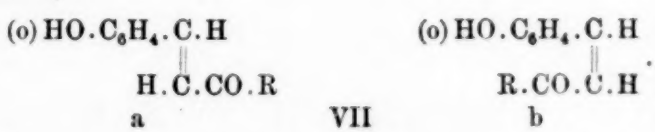
[1]) W. Dilthey u. Th. Böttler, Ber. 52, 2040 (1919).
[2]) W. Dilthey u. Taucher, Ber. 53, 252 (1920).

stellung auf die Benzopyranole. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln VI a und b



a VI b

scheidet nämlich a gänzlich aus, da sie ein tieffarbiges Produkt darstellt, b ist aber nichts anderes, als ein Oxychalcon und diese sind bekanntlich nicht die Pseudobasen der Benzopyryliumsalze. Aus den o-Oxychalconen erhält man die Salze nicht direkt, sondern erst nach Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, und Decker und Fellenberg haben die Ausgangs-o-oxychalcone aus den Salzen in keinem Falle wiedergewinnen können. Aus einem p-Methoxybenzopyryliumsalz haben wir jedoch mit Ammoniak das o-Oxychalcon regeneriert[1]) und damit die enge Beziehung desselben zum Salz dargetan. Die Vermutung erscheint daher berechtigt, daß Benzopyranole und o-Oxychalcone nicht strukturell, sondern sterisch — Äthylenisomerie — verschieden seien im Sinne folgender Formeln (VII a und b):



a VII b

VII a wäre alsdann das nicht salzgebende o-Oxychalcon, b die Pseudobase, die aus a durch Umlagerung mit konzentrierter Salzsäure entsteht.

Über die farbigen Alkalisalze ungesättigter 1,5-Ketoenole und ihre Beziehung zu den tieffarbigen Alkalisalzen der Xanthanfarbstoffe.

Wie mehrfach erwähnt, können die tieffarbigen Alkalisalze der Pseudobasen nicht gut anders als im Sinne von Alkalienolaten aufgefaßt werden. Sie treten damit in eine Reihe

[1]) Wird später veröffentlicht.

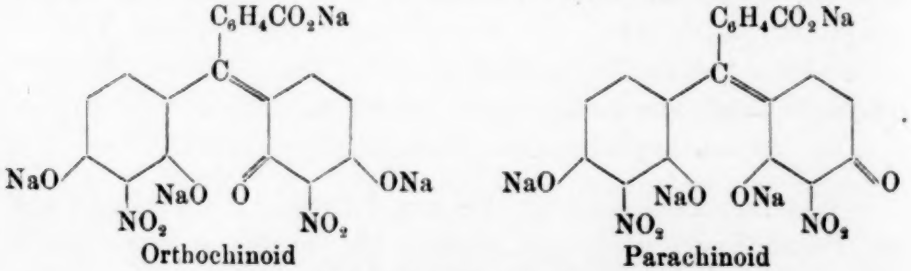
mit den Alkalisalzen des rein aliphatischen δ-Methyl-β,ζ-diketoheptylens[1]), wie folgende kleine Tabelle zeigt.

	Farbe mit Alkali
$CH_3 . C(OH)=CH . C(CH_3)=CH . CO . CH_3$	gelb
$C_6H_5 . C(OH)=CH . C(C_6H_5)=CH . CO . C_6H_5$	gelbrot
$C_6H_5 . C(OH)=CH . C(C_6H_5)=C(C_6H_5) . CO . C_6H_5$	violett

Der einzige Unterschied besteht darin, daß das aliphatische Ketoenol wasserlöslich ist und daher schon mit wäßrigen Alkalien sich färbt, während die aromatischen als in Wasser unlöslich hierzu Alkohol benötigen. Die bathochrome Wirkung der Phenylreste geht aus dieser Zusammenstellung klar hervor, für welche auch die Eigenfarbe der Ketone kein Hindernis bildet. Denn, obwohl die Ketone farblos oder fast farblos erscheinen, dürften sie ihr Absorptionsband im Ultraviolett haben, welches durch Alkali nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird.

Wenn man nun mit der Tatsache rechnen muß, daß die Enolformen ungesättigter, aromatischer 1,5-Diketone tieffarbige Alkalisalze bilden, so erscheint dies für die Beurteilung der Konstitution und Farbursache zahlreicher Xanthanfarbstoffe von Bedeutung.

Fluorescein liefert bekanntlich beim Kochen mit starker Natronlauge eine violette Lösung. Dinitrofluorescein erlaubt sogar die Isolierung eines analysierten Salzes, für welches Baeyer[2]) folgende beiden Formeln in Betracht zieht:

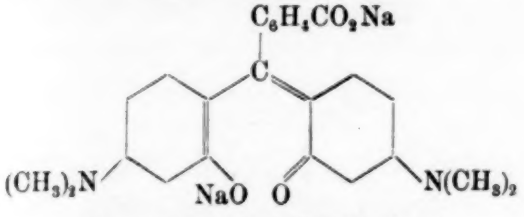


Orthochinoid — Parachinoid

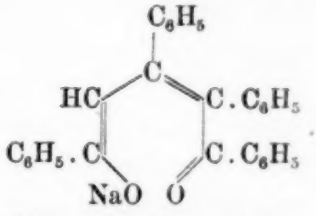
Blaues Salz des Dinitrofluoresceins

[1]) Ann. Chem. **407**, 339 (1914).
[2]) Ann. Chem. **372**, 111 (1910).

Zugunsten der orthochinoiden Formulierung wird die Beobachtung L. Wackers angeführt, daß Rhodamin ebenfalls ein blaues Natriumsalz liefert, ohne daß hier eine parachinoide Formel möglich ist.



Blaues Salz des Rhodamins



Blaues Salz des Tetraphenyldiketopentadiens

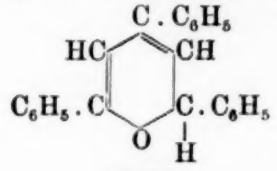
Stellt man nun die beiden Formeln der blauen Natriumsalze des Rhodamins und des Tetraphenyldiketopentadiens nebeneinander, so erkennt man in dem einen die Konfiguration des ungesättigten 1,5-Diketons des anderen wieder. Hieraus kann man schließen: Die Farbursache der blauvioletten Alkalisalze von Xanthanfarbstoffen liegt begründet in ihrer Natur als Alkalienolate ungesättigter 1,5-Diketone, wobei das phenolische Hydroxyl die Funktionen der Enolgruppe ausübt.

Wie man sieht, würde dieser Schluß zugunsten der orthochinoiden Formulierung obiger Salze sprechen, der orthochinoide Benzolring nichts jedoch mit der Farbursache zu tun haben. Es wäre aber unpraktisch und vermutlich auch unrichtig, diesen Satz so eng zu fassen, d. h. an die Konfiguration der 1,5-Diketone zu binden, denn hat man einmal erkannt, daß die Farbursache dieser Salze in ihrer Natur als ungesättigte, aromatische Ketophenolate begründet liegt, so unterwerfen sich ihm die zahlreichen, den obigen sehr ähnlichen Alkalisalze der Oxychinonfarbstoffe, sowie der Oxyanthrachinone, die keine 1,5-Diketonstruktur mehr erkennen lassen.

Die Leukoverbindungen.

Von besonderer Wichtigkeit mußte das Studium der Reduktionsprodukte der Pseudobasen werden. Diese verhielten sich jedoch gegenüber den gebräuchlichen Reduktionsmitteln anscheinend wie Ketone, sie ergaben amorphe Substanzen, die ihre Entstehung vermutlich einer Pinakonkondensation verdanken. Erst die Anwendung von Wasserstoff mit Palladium

als Katalysator lieferte im Falle der Triphenylpyryliumreihe mit allerdings nur geringer Ausbeute eine Verbindung, welcher nach ihren Eigenschaften die Formel eines 2,4,6-Triphenylpyrans zukommt, wobei die Möglichkeit eines 4-Pyrans natür-



VIII

lich ebenfalls vorhanden ist. Jedenfalls liefert diese Verbindung durch Oxydation in saurer Lösung die Pyryliumsalze zurück, was schon beim Stehen mit konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Für die Ringformulierung spricht ebenfalls der hohe Schmelzpunkt 225°, der erheblich über dem des Enols 119° liegt, während dies beim Triphenylmethan 93°, Triphenylcarbinol 159°, sowie Xanthan 99°, Xanthydrol umgekehrt der Fall ist.

Als Reduktionsprodukt eines Ketoenols wäre zunächst eine zwei Sauerstoffatome enthaltende Verbindung, z. B. das gesättigte 1,5-Diketon, zu erwarten gewesen, da ein solches nicht isoliert wurde, könnte man vermuten, daß die Pyranolformel größere Wahrscheinlichkeit habe. Dem ist entgegen zu halten, daß die Reduktion in essigsaurer Lösung vorgenommen werden mußte, die einen Teil der Pseudobase jedenfalls als Pyryliumsalz enthält. Damit wäre die Leukoverbindung als Reduktionsprodukt des Salzes anzusehen und nicht der Pseudobase, wofür auch die relativ geringe Ausbeute spricht.

Nachdem es kürzlich W. Nernst gelungen ist, durch Elektrolyse des Natriumhydrids den Wasserstoff an die Anode zu zwingen, dürfte es reizvoll erscheinen, derartige Leukoverbindungen, die durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch negative Reste zu Salzen werden, dem Versuch der elektrolytischen Spaltung zu unterwerfen.

Obiges Triphenylpyran ist nun als die Muttersubstanz der „Triphenylpyranfarbstoffe“ zu betrachten[1]), welche durch Einführung auxochromer Gruppen in das Molekül und Oxydation entstehen.

[1]) Auch Diphenyl- und Tetraphenylpyranfarbstoffe sind zu erwarten.

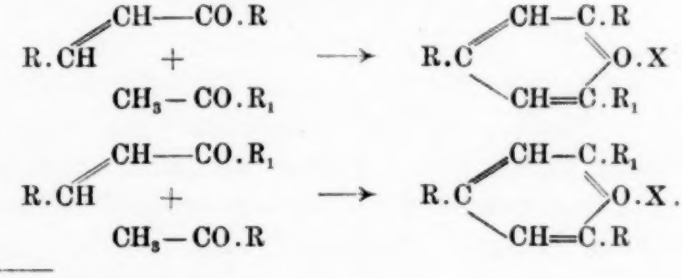
Eigenschaften und Formulierung der Pyryliumsalze.

Für die formelle Beurteilung der arylierten Pyryliumsalze muß in erster Linie ihre vollkommene Analogie mit dem Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen maßgebend sein, denn mit diesen teilen sie nicht allein die große Beständigkeit in saurer Lösung, sondern auch Farbe und Fluorescenz.

Da nun nie Zweifel an dem Vorhandensein eines sauerstoffhaltigen Ringes in den Xanthyliumsalzen laut geworden sind, muß eine solche Ringformulierung bei den einfachen Pyryliumsalzen ebenfals als feststehend gelten, ganz unabhängig davon, ob Oxoniumsalze anzunehmen sind oder nicht. Ferner mußte die Frage: Carbonium- oder Oxoniumformel, an dem vorliegenden experimentellen Material geprüft werden und dies hat dahin entschieden, daß man über eine bestimmte Haftstelle des negativen Restes im positiven Komplex nichts Sicheres aussagen kann, und daß demgemäß die Wernersche Salzformel I—III den Tatsachen am besten gerecht wird.[1])

Die eigentliche Farbursache wurde hierbei auf den ungesättigten Zustand eines C-Atoms des Pyryliumringes zurückgeführt und eine derartige Vorstellung auch auf die Triphenylmethylsalze, sowie die Salze der Azine, Oxazine und Thiazine übertragen.[2])

Mit dieser Formulierung steht insbesondere eine wichtige Thatsache in bestem Einklang, daß es bisher niemals gelungen ist, die bei Annahme einer Oxoniumformulierung verlangte Isomerie in folgendem Sinne aufzufinden:



[1]) Ber. **53**, 261 (1920).

[2]) **Dabei war leider übersehen worden, daß bereits Fierz und Köchlin (Helv. Chim. Akt. 1, 210) für die Triphenylmethanfarbstoffe analoge Vorstellungen entwickelt hatten, auf welche nachträglich verwiesen sei.**

Die nach beiden Schemen entstehenden Salze sind vielmehr stets identisch. Nur in einem Falle, beim 2,4,6-Trip-anisylpyryliumeisensalz, wurden zwei Krystallformen beobachtet, die aber denselben Schmelzpunkt aufwiesen.

In einem Punkte scheinen die einfachen, arylylierten Pyryliumsalze von den Xanthyliumsalzen zu differieren. Bei letzteren hat bekanntlich Gomberg feststellen können, daß es die sauren Salze sind, die farbig sind, während die neutralen farblos auftreten. Wir haben eine analoge Beobachtung bei keinem der arylierten Pyryliumsalze machen können, vielmehr gefunden, daß die sauren Salze durchweg hellfarbig, die neutralen hingegen tieffarbig erscheinen.

Über das Verhältnis der aromatischen Pyryliumsalze zu ihren aliphatischen Homologen seien einige Bemerkungen gestattet, weil nämlich durch die scheinbare Farblosigkeit der letzteren ein gewisser Gegensatz zwischen ihnen obwalten könnte. Daß dieser aber nur scheinbar ist, hat kürzlich A. Hantzsch[1]) durch Auffindung ziemlich starker Absorption bei den Trimethylpyryliumsalzen dargetan.

Auffällig blieb dabei nur, daß der bathochrome Effekt der Salzbildung mit Alkalien — gelbe Salze — größer ist als der mit Säuren, was sich ja auch bei den aromatischen Vertretern zeigt. Diese Eigentümlichkeit beruht wahrscheinlich auf der hypsochromen Wirkung, welche dem Ringschluß gegenüber der offen bleibenden Kette zukommt. Hierauf hat besonders Stobbe[2]) aufmerksam gemacht. Die von ihm angeführten Beispiele hierfür lassen sich noch beliebig vermehren und zeigen sich auch gegenüber negativen Resten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich z. B. Dibenzalaceton gelbrot, Diphenylpyron jedoch fast farblos mit blauer Fluorescenz. Die Zinntetrachloridverbindung des Dibenzalacetons[3]) ist orangerot, die des Xanthons jedoch gelb. Ferner löst sich Cinnamalacetophenon in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, während das aus ihm sich bildende Pyrylsalz[4]) sich schwach gelb löst mit blauer Fluorescenz. Derselbe Farbunterschied zeigt sich

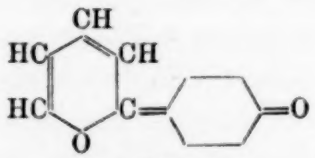
[1]) A. Hantzsch, Ber. **52**, 1535 (1919).
[2]) Ann. Chem. **349**, 333 (1906).
[3]) P. Pfeiffer, Ann. Chem. **349**, 333 (1906).
[4]) A. a. O.

auch bei den entsprechenden Antimonpentachloridverbindungen. Nehmen wir hierzu die Tatsache von der bathochromen Wirkung der Phenylreste, so erscheint es uns klar, daß die in den Alkalisalzen der aliphatischen, ungesättigten Ketoenole auftretenden Farberscheinungen einerseits durch aromatische Reste erheblich verstärkt, andererseits mit Säuren durch Sauerstoffringschluß scheinbar verschwinden, dabei aber durch Ersatz von Methyl durch Phenyl wieder auftreten. Damit findet auch die Frage, ob in den Benzopyrylium- und Xanthyliumsalzen die Farbe auf der Beteiligung der Phenylreste an dem O-haltigen Ringe beruhe, eine Beantwortung in negativem Sinne und allen o- oder p-chinoiden Formeln, welche durch Beteiligung der Phenylreste entstehen können, wird dadurch der Boden entzogen.

Was die Beständigkeit der Pyryliumsalze betrifft, so wird dieselbe durch Methoxy- oder Oxygruppen in den Phenylresten erheblich verstärkt. Substitution in m-Stellung führt zu besonders beständigen Salzen.

Nomenklaturvorschlag für die farbigen Anhydrobasen.

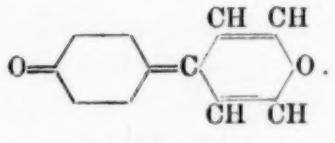
Da es gelingen dürfte, durch Einführung von Auxochromen in das arylierte Pyryliumsystem zu mannigfaltigen Triarylpyranfarbstoffen zu gelangen, wie an einigen Beispielen schon gezeigt wurde, möchte es praktisch erscheinen, das einfachste p-Chinopyronderivat, welches in zwei Isomeren möglich ist[1]), analog dem Fuchson als Claron zu bezeichnen:



2-p-Claron

a

IX

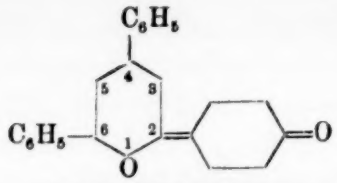


4-p-Claron

b

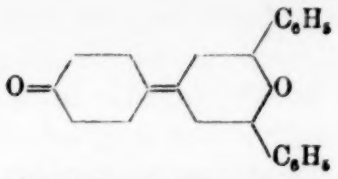
Da die Triphenylpyryliumreihe vorläufig die wichtigste ist, empfiehlt es sich, für das Diphenylchinopyran den Namen Violon einzuführen:

[1]) Zwei isomere o-Clarone sind ebenfalls zu erwarten.

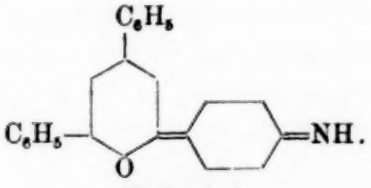


4,6-Diphenyl-2-chinopyran,
2-Violon
a

X



2,6-Diphenyl-4-chinopyran,
4-Violon
b



4-Violonimin
XI

Sollte eine Bezifferung der Phenylreste nötig werden, so schreibt man diese in die Klammer, z. B. wird das in der 4. Mitteilung beschriebene 4-Phenyl-6-(4-oxyphenyl)-2-chinopyran als 6-(4-Oxy)-2-violon eindeutig bezeichnet.

Versuche.

Tolylpyryliumsalze.

Durch Kondensation von Methyl-p-tolylketon, welches wir nach Perrier[1]) mit 70% Ausbeute gewannen, mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung, erhält man[2]) das Benzalacetotoluon $C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_4.CH_3$(p) vom Schmp. 77°, welches mit konzentrierter Schwefelsäure eine orange Färbung ergibt. Das von Sorge[3]) erhaltene, bei 59—60° schmelzende, mit konzentrierter Schwefelsäure farblos bleibende, als 1-Phenyl-3-(p-tolyl)-propenon angesprochene Produkt stellt offenbar etwas ganz anderes vor, was auch aus der von Sorge angegebenen Analyse hervorgeht. Die Sorgesche Verbindung haben wir nicht erhalten können.

Läßt man Benzaldehyd auf 2 Mol. Acetotoluon einwirken, so erhält man nach Kostanecki[2]) das 1,5-Diketon α,ε-Di-(p-tolyl)-γ-phenyl-α,ε-diketopentan vom Schmp. 115°. Die Rei-

[1]) Ber. **33**, 815 (1900).
[2]) Ber. **35**, 1065 (1902).
[3]) Ber. **29**, 2245 (1896).

nigung desselben war jedoch nicht leicht. Besseres Resultat hat man, wenn man von der Benzalverbindung ausgeht und dieselbe mit 1 Mol. Acetotoluon in wenig stark alkalischem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich alsdann das Diketon krystallinisch ab. Dieses Diketon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, die Lösung nimmt jedoch, wie schon Kostanecki beobachtet hat, nach einigem Stehen eine gelbliche Farbe an und fluoresciert grün. Dieser Umstand beruht augenscheinlich auf Pyryliumsalzbildung.

Disemicarbazon des α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α,ε-diketopropans,

$$C_7H_7.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.\dot{C}H.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C}.C_7H_7$$
$$H_2N.CO.NH.\overset{\cdot\cdot}{N} \qquad C_6H_5 \qquad \overset{\cdot\cdot}{N}.NH.CO.NH_2$$

0,5 g 1,5-Diketon wurde in Pyridinlösung mit einer ebensolchen Lösung von 0,5 g salzsaurem Semicarbazid 3 Tage stehen gelassen. Durch Wasserzusatz wurden die ausgeschiedenen Krystalle vermehrt und durch Auskochen mit Benzol gereinigt. Schmp. 237—238°.

0,104 g gaben 16,7 ccm N bei 17° und 732 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{30}O_2N_6$:		Gefunden:
N	17,9	18,2 % .

Acetophenon.

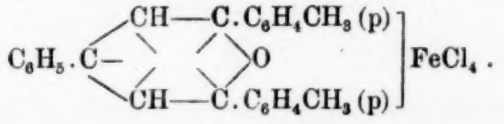
Infolge des Krieges waren wir zeitweise gezwungen, das zu den Versuchen notwendige Acetophenon selbst herzustellen. Befriedigende Ausbeuten, 60—70%, erhielten wir nur nach der Methode von Friedel und Crafts, wobei streng darauf zu sehen ist, daß das Säurechlorid nicht im Überschuß vorhanden ist, da dieses weiter auf Acetophenon einwirkt. Spurenweise tritt hierbei Benzoylaceton auf, welches sich auch in minimaler Weise bildet, wenn man Acetophenon mit Essigsäureanhydrid kocht. Die trockene Destillation eines Gemisches von benzoesaurem und essigsaurem Kalk mag sich im Großen eignen, für Laboratoriumszwecke empfiehlt sie sich nicht, da die Nebenprodukte zu sehr hervortreten. Ganz unbefriedigende Ausbeuten liefert das Verfahren von Nencki und Stöber[1]), dasselbe kommt als Darstellungsmethode nicht in Betracht.

[1]) Ber. 30, 1769 (1897).

Benzalacetophenon.

Über die Kondensation von Benzaldehyd und Acetophenon mittels Alkali ist augenscheinlich deshalb soviel geschrieben worden, weil dieselbe infolge der Bildung von Benzaldiacetophenon, Dibenzaltriacetophenon usw. so häufig mißlingt. Man braucht aber nur genau nach der Vorschrift des ersten Darstellers — Claisen[1]) — bei Winterkälte, etwas unter 0°, zu arbeiten, um quantitative Ausbeute zu erzielen. Als Lösungsmittel hat sich Methylalkohol bestens bewährt.

2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz,

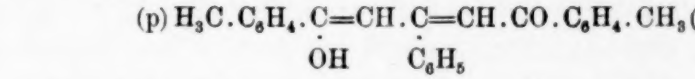


Dieses Salz erhält man sowohl aus dem oben beschriebenen 1,5-Diketon, als auch — einfacher und bequemer — durch Kombination von Benzalacetotoluon mit Acetotoluon nach bekannter Weise. Die braungelben Krystalle wurden aus Aceton–Äther umgefällt und schmolzen dann bei 258°.

0,149 g gaben 0,0222 g Fe_2O_3.
0,1259 g verbrauchten 9,3 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{21}OCl_4Fe$:		Gefunden:
Fe	10,41	10,42 %
Cl	26,5	26,2 „ .

α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien,



Da das Eisensalz sich in Wasser löst, haben wir diese Lösung mit Soda gefällt und den Schlamm mit Äther ausgezogen, wir zweifeln aber nicht, daß die Pseudobase, obwohl die Salze in wäßriger Lösung recht beständig sind, auch mit Natriumacetat erhalten werden kann. Aus Alkohol–Äther umkrystallisiert, schmilzt die Pseudobase bei 101°. Ihre Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure ist grün. Alkoholisches Alkali löst mit tiefroter Farbe.

[1]) Ber. 20, 657 (1887).

0,1485 g gaben 0,4627 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_2$:		Gefunden:
C	84,8	84,98 %
H	6,2	6,54 „ .

Disemicarbazon.

Diese Verbindung wurde ebenso dargestellt, wie das oben beschriebene Disemicarbazon des gesättigten 1,5-Diketons. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 214—215°.

0,1764 g gaben 27,4 ccm N bei 24° und 745 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{28}O_2N_6$:		Gefunden:
N	17,9	17,5 % .

Salze der Pseudobase.

Pikrat. Aus ätherischer Lösung gefällt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbrote Prismen vom Schmp. 260° unter Zersetzung.

0,1485 g gaben 10,2 ccm N bei 17° und 720 mm.

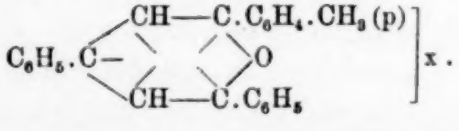
Berechnet für $C_{31}H_{23}O_8N_3$:		Gefunden:
N	7,43	7,66 % .

Perchlorat. Aus Eisessig goldgelbe Prismen vom Schmp. 274—275°.

0,1635 g gaben 0,0547 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	8,1	8,27 % .

Unsymmetrische Tolylpyryliumverbindungen,



Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man zweckmäßig nicht von dem schwierig herzustellenden unsymmetrischen, gesättigten 1,5-Diketon aus, sondern man bringt entweder Benzalacetotoluon mit Acetophenon, oder Benzalacetophenon mit Acetotoluon in Reaktion. Da es von Wichtigkeit war, zu entscheiden, ob die nach beiden Methoden erhaltenen Eisensalze und die zu ihnen gehörenden Pseudobasen identisch oder verschieden seien, wurden beide Operationen ausgeführt.

1. Eisensalz aus Benzalacetotoluon und Acetophenon.

Molekulare Mengen beider Ketone wurden in Acetanhydrid kondensiert. Das aus Aceton–Äther umkrystallisierte Eisensalz zeigte den Schmp. 260°. Seine Lösungen in Wasser fluorescieren gelbgrün.

0,1204 g verbrauchten 9,25 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$ u. gaben 0,0193 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{24}H_{19}OCl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	27,1	27,2 %
Fe	10,7	11,2 „ .

Pseudobase.

α,γ-Diphenyl-ε-(p-tolyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien.

Obiges Eisensalz wurde in sehr viel Wasser gelöst und mit Natriumacetat im Überschuß versetzt. Infolge der relativ großen Beständigkeit dieser Salze schied sich die Pseudobase nur langsam ab. Nach 10 Tagen war der größte Teil ausgeflockt, obwohl die Mutterlauge noch kräftig fluorescierte. Aus Äther wurde sie in derben, gelblichen Nadeln erhalten, die bei 105° schmolzen. Da dieser Schmelzpunkt demjenigen der symmetrischen Pseudobase (101°) sehr nahe lag, wurde die Mischprobe ausgeführt, die bereits bei ca. 86° schmolz.

0,1495 g gaben 0,466 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	84,7	85,0 %
H	5,9	6,15 „ .

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt diese Pseudobase grüne Fluorescenz, welche sich von der ein Methyl mehr enthaltenden symmetrischen Verbindung durch etwas blaueren Ton unterscheidet. In alkoholischem Alkali löst sie sich mit gelbroter Farbe.

2. Eisensalz aus Benzalacetophenon und Acetotoluon.

Die Darstellung geschah wie bei 1. Das Eisensalz schmolz ebenfalls bei 260° (Mischprobe mit 1. ergab keine Depression). Beide Salze sind demnach identisch.

Pseudobase.

Das Enol wurde auf dieselbe Weise in Freiheit gesetzt wie bei 1. Es zeigte alle Eigenschaften des obigen, schmolz ebenfalls bei 105°, während die Mischprobe keine Erniedrigung zeigte.

0,1315 g gaben 0,4146 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	84,7	84,9 %
H	5,9	6,4 „ .

Beide Pseudobasen sind demnach identisch.

Was die Formulierung dieser Pseudobasen betrifft, so kommen bei Anwendung der Enolformel die folgenden beiden in Frage:

a) $C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH.CO.C_6H_4.CH_3\,(p)$,

b) $H_3C.C_6H_4.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH.CO.C_6H_5$.

Die Entscheidung zugunsten von a wurde durch die Spaltung der Pseudobase mit alkoholischem Natron erbracht.

0,7 g Substanz (Schmp. 105°) wurde mit überschüssigem alkoholischen Natron eine Stunde gekocht. Nach 12 Stunden wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Verdunstungsrückstand wurde als Acetophenon erkannt. Die wäßrige Lösung wurde nach Eindampfen mit Säure versetzt und das ausgefallene Carbonsäuregemisch aus Wasser fraktioniert krystallisiert. Es ergaben sich 0,2 g einer bei 95°, nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 97° schmelzenden Säure, die sich als p-Methylbenzoylameisensäure, (p) $H_3C.C_6H_4.CO.COOH$, erwies. Benzoesäure wurde ihrer leichteren Löslichkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wegen in geringerer Menge isoliert (Schmp. 118—120°), während außerdem noch eine sehr geringe Menge einer Carbonsäure bei 175° schmolz, die durch nochmaliges Umlösen den Schmelzpunkt der p-Toluylsäure (180°) fast erreichte. Während das Auftreten der geringen Menge letztgenannter Säure sich durch weitergehende Spaltung der p-Methylbenzoylameisensäure leicht erklärt, ist das Auftreten dieser für die Formulierung entscheidend.

Salze der Pseudobase.

Pikrat. Orange, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 245—246°.

0,133 g gaben 9,4 ccm N bei 22,5° und 737 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_8N_3$:		Gefunden:
N	7,6	7,9 %.

Das Salz hat also normale Zusammensetzung.

Zinkchloriddoppelsalz. Die Eisessiglösung von Pseudobase und Zinkchlorid wurde mit Äther gefällt. Gelborange Krystalle vom Schmp. 253° u. Z.

0,093 g gaben 0,0152 g ZnO.

Berechnet für $C_{24}H_{19}OCl_3Zn$:		Gefunden:
Zn	13,2	13,13 %.

Acetyldiphenyl.

Zur Darstellung dieser Substanz bedient man sich des Verfahrens von Willgerodt[1]) mit der Modifikation, daß man unverändert gebliebenes Diphenyl durch Wasserdampfdestillation entfernt. Da das nicht flüchtige Acetyldiphenyl bei 121° schmilzt, zeigt das Festwerden des Kolbenrückstandes das Ende der Dampfdestillation an. Aus 20 g Diphenyl ließen sich leicht 15 g Acetyldiphenyl gewinnen. Bei diesen Versuchen kamen Diphenylpräparate verschiedener Herkunft zur Anwendung, das eine stammte von Kahlbaum und war, da es den Schmp. 70° zeigte, als rein anzusehen, während das andere von der Gesellschaft für Teerverwertung 2—3° niedriger schmolz. Lediglich das letztgenannte Präparat gab die oben genannte befriedigende Ausbeute, während das Kahlbaumsche Präparat unreine Produkte lieferte. Die Erklärung für dieses Verhalten fand sich in dem Umstand begründet, daß Acetyldiphenyl selbst noch weiter acetyliert werden kann.

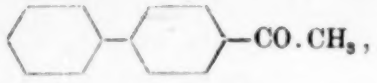
Die Acetylierung des Diphenyls.

Während die Acetylierung des Diphenyls keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, gehen die Meinungen der Fachgenossen über die Eintrittsstelle des Acetyls noch auseinander.

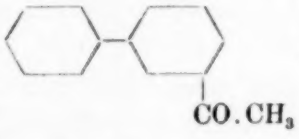
---

[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 394 (1910).

Während Vorländer[1]) die p-Stellung befürwortet, gemäß Formel I:



ist Willgerodt[2]), ebenso wie Adams[3]) für m-Stellung Formel II:



Da die entsprechenden Carbonsäuren wohlbekannt sind, war der Weg der Konstitutionsbestimmung vorgezeichnet. Zur Oxydation erwies sich die Benzalverbindung am geeignetsten. Die erhaltene Diphenylcarbonsäure zeigte den Schmp. 222° und erwies sich in allen Punkten identisch mit der von Schlenk[4]) dargestellten und als p-Verbindung zu betrachtenden Säure. Damit ist der Beweis im Sinne der Vorländerschen Auffassung erbracht.

Diacetyldiphenyl.

Zu einer Lösung von 5 g reinem Diphenyl in 25 g Schwefelkohlenstoff gibt man 7 g = $2^1/_2$ Mol. Acetylchlorid und nach und nach 8 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Nach Beendigung der Reaktion in der Kälte wird noch 2 Stunden rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Aufarbeiten, wie üblich, konnte durch Wasserdampf kein unverändertes Diphenyl mehr abgeblasen werden. Der Rückstand wurde nun nach Trocknen aus Benzol (mit Tierkohle) umkrystallisiert und lieferte so 1 g fast farbloser, bei 189° schmelzender Blättchen, während aus der Mutterlauge 3,5 g Acetyldiphenyl gewonnen werden konnten.

I. 0,1836 g gaben 0,5436 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.
II. 0,1918 g gaben 0,5683 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	80,64	80,77	80,83 %
H	5,92	5,98	6,05 „

[1]) Ber. **40**, 4535 (1908).
[2]) Dies. Journ. [2] **81**, 394 (1910).
[3]) Ann. chim. [6] **15**, 255.
[4]) Ann. Chem. **368**, 304 (1909).

Die verhältnismäßig geringen Ausbeuten an Diacetylverbindung, die auch nicht sehr verbessert werden, wenn man von Acetyldiphenyl ausgeht, zeigen, daß der Eintritt eines zweiten Acetyls nur schwierig erfolgt. Über den Ort der Substitution läßt sich vor der Hand nur sagen, daß er, da die Verbindung keinen 1,3-Diketoncharakter hat, nicht in der Methylgruppe zu suchen ist, sondern in einem der Kerne. Vorläufig möchte es am wahrscheinlichsten sein, die p-Stelle des zweiten Phenylrestes als Angriffspunkt zu betrachten.

Benzalacetyldiphenyl,

$-CO.CH{=}CH.C_6H_5$.

Um diese Verbindung rein zu erhalten, ist es absolut erforderlich, von reinstem Acetyldiphenyl auszugehen. Enthält dieses nur geringe Verunreinigungen, so kann die Benzalverbindung nicht zur Krystallisation gebracht werden.

2 g Acetyldiphenyl und 1,2 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 60 ccm heißem Alkohol mit einigen Tropfen 50 prozent. Kalilauge versetzt und 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich lange Nadeln aus, die aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 156° erhalten wurden. Ausbeute 1,7 g. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Pyridin. Konzentrierte Schwefelsäure färbt oberflächlich gelbrot und löst gelb. Permanganat wird entfärbt.

0,1711 g gaben 0,5561 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O$:		Gefunden:
C	88,7	88,67 %
H	5,67	5,66 „ .

Anisalacetyldiphenyl,

(p) $CH_3O.C_6H_4.CH{:}CH.CO.C_6H_4.C_6H_5$ (p).

Die Kondensation mit Anisaldehyd wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei der Benzalverbindung und das Produkt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, als hellgelbe Prismen vom Schmp. 140° erhalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit tieforangeroter Farbe.

0,0933 g gaben 0,2868 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	84,04	83,85 %
H	5,77	5,7 „ .

Cinnamalacetyldiphenyl,

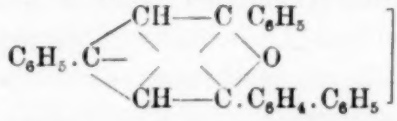
$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.C_6H_4.C_6H_5$ (p).

Auch Zimtaldehyd kondensiert sich, wie oben, leicht mit Acetyldiphenyl. Das in Alkohol schwer lösliche Produkt wurde aus Benzol in feinen, tiefgelben Nadeln vom Schmp. 160° erhalten, die sich bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure schwärzen und dann in violette Lösung gehen.

0,1177 g gaben 0,3834 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O$:		Gefunden:
C	89,0	88,86 %
H	5,85	5,87 „ .

2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



2 g Acetyldiphenyl, 2 g Benzalacetophenon werden in 12 ccm Acetanhydrid mit Eisenchloridhydrat im Überschuß versetzt. Ausbeute 2 g. Aus Aceton–Benzol umgelöst braunrote Krystalle vom Schmp. 248°. Das Salz löst sich in Wasser, doch wird es schon bei gelindem Erwärmen hydrolytisch gespalten. Es ist daher unbeständiger als die Salze der Triphenylpyryliumreihe und entspricht etwa den ebenfalls vier Phenylreste enthaltenden 2,3,4,6-Tetraphenylpyryliumsalzen.

I. 0,1929 g gaben 0,0263 g Fe_2O_3 u. verbrauchten 13,3 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.
II. 0,1879 g gaben 0,0259 g Fe_2O_3 u. verbrauchten 12,8 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{29}H_{21}OFeCl_4$:		Gefunden: I.	II.
Fe	9,58	9,53	9,64 %
Cl	24,33	24,33	24,15 „ .

Die Pseudobase,

(p) $C_6H_5.C_6H_4.\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH.CO.C_6H_5$

5 g obigen Eisensalzes wurden in wenig Aceton gelöst und in 5 Liter Wasser eingetragen, dem etwas mehr als die be-

rechnete Menge Natriumacetat zugesetzt war. Schon nach 2 Tagen war die Pseudobase in schwach gelblichen, dichten Flocken ausgefallen. Dieselbe wurde aus Äther unter eventuellem Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 133° erhalten.

I. 0,1498 g gaben 0,4749 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
II. 0,1530 g gaben 0,4856 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

	Berechnet für $C_{29}H_{22}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	86,53	86,48	86,59 %
H	5,51	5,48	5,65 „

In konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert die Pseudobase grüngelb, in Eisessig, in dem sie mit orangeroter Farbe löslich ist, gelb. Alkoholisches Kali löst mit roter Farbe.

0,7 g obiger Pseudobase wurden mit einer Lösung von 0,5 g NaOH in Methylalkohol 3 Stunden erhitzt. Nach Versetzen mit Wasser und Ausäthern wurden aus der wäßrigen Lösung 0,15 g einer aus Chloroform umkrystallisierten, bei 222° schmelzenden Säure gewonnen, die wir mit Diphenyl-p-carbonsäure identifizierten. Die Pseudobase hat daher die oben angegebene Konstitution.

Disemicarbazon,

$$\begin{array}{ccccc} & C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}-CH_2-\underset{\cdot}{C}=CH-\underset{\cdot\cdot}{C}.C_6H_4.C_6H_5\,(p) & & \\ H_2N.CO.NH.N & C_6H_5 & N.NH.CO.NH_2 & \end{array}$$

Die Darstellung geschah durch mehrtägiges Stehenlassen der Komponenten in Pyridinlösung. Die durch Wasser abgeschiedenen Krystalle wurden aus Pyridin-Alkohol in farblosen, sehr kleinen, bei 218° schmelzenden Nadeln erhalten.

0,1619 g gaben 23 ccm N bei 14° und 736 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{28}O_2N_6$:		Gefunden:
N	16,28	16,36 %

Salze des 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliums.

Pikrat. Aus der ätherischen Lösung der Pseudobase fällt man mit Pikrinsäure das Salz aus, krystallisiert es aus Eisessig um und erhält es so in roten Nädelchen, die bei 222° schmelzen unter vorheriger Verfärbung.

0,1276 g gaben 8 ccm bei 21,5° und 742 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{23}O_8N_3$:		Gefunden:
N	6,85	7,09 %.

Perchlorat. Dieses Salz wurde mittels 70 prozentiger Überchlorsäure aus Eisessiglösung gefällt und aus Aceton-Äther in gelben Nadeln vom Schmp. 236° erhalten.

0,1659 g gaben 0,05 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	7,31	7,45 %.

Perbromid. Aus der Eisessiglösung der Pseudobase mit Brom. Rote Nadeln vom Schmp. 228—230°.

0,1982 g gaben 0,1815 g AgBr (Carius).

Berechnet für $C_{29}H_{21}OBr_3$:		Gefunden:
Br	38,36	38,97 %.

Im Kern chlorierte Pyryliumsalze.

Als Ausgangsmaterial bedienten wir uns des p-Chloracetophenons, welches wir insofern abweichend von den vorhandenen Vorschriften darstellten, als wir gepulvertes Aluminiumchlorid vorsichtig zum molekularen Gemisch zusetzten. Aus 50 g Chlorbenzol erhielten wir eine durchschnittliche Ausbeute von 50 %, im günstigsten Falle 35 g p-Chloracetophenon.

Benzal-p-chloracetophenon,

$C_6H_5CH{=}CH.CO.C_6H_4Cl(p)$.

20 g p-Chloracetophenon, 22 g Benzaldehyd werden in 50 ccm Methylalkohol bei 5° mit Natriummethylatlösung versetzt. Innerhalb kurzer Zeit steigt die Temperatur rasch auf ca. 45°, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Ausbeute an zweimal aus Methylalkohol umkrystallisierter Substanz 28 g. Aus Äther oder Chloroform sechseckige Polygone vom Schmp. 101°. Färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure gelbrot und löst sich dann gelb.

0,2312 g gaben 0,628 g CO_2 und 0,095 g H_2O.
0,1379 g gaben 0,0811 g AgCl (Carius).

Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:		Gefunden:
C	74,21	74,08 %
H	4,57	4,60 „
Cl	14,62	14,56 „ .

Oxydative Spaltung des Benzal-p-chloracetophenons in Benzoesäure und p-Chlorbenzoesäure.

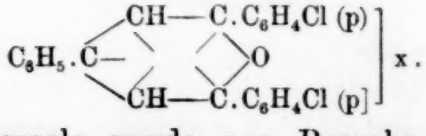
Zu 5 g Keton in 20 ccm Pyridin gibt man 6,5 g feinst pulverisierten Permanganats (= $^2/_3$ der berechneten Menge) während einer Stunde hinzu. Nach 24 Stunden wird der Rest des Permanganats 4,5 g in Wasser gelöst zugesetzt und dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das klare Filtrat wird dann zur Trockne verdampft und hinterließ 7,2 g Kalisalze. Dieselben werden angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, wobei die Benzoesäure übergeht, während die p-Chlorbenzoesäure nur in Spuren mitgerissen wird. Das Dampfdestillat wird mit Soda eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren werden 2 g bei 121° schmelzende Benzoesäure (Mischprobe) erhalten. Der Kolbenrückstand, 2,9 g, erwies sich als nahezu reine p-Chlorbenzoesäure, da er nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 238° schmolz.

0,2114 g gaben 0,1948 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_5O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	22,66	22,79 %.

Damit ist bewiesen, daß die Acetylierung in p-Stellung stattgefunden hat.

2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



Dieses Eisensalz wurde aus Benzal-p-chloracetophenon und Acetophenon (in bekannter Weise aus Aceton–Benzol gereinigt) in gelbroten Nädelchen vom Schmp. 292° erhalten. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle die Ausbeute mit sublimiertem Eisenchlorid erheblich besser ist als mit Eisenchloridhydrat. Das Salz löst sich in Wasser mit grüner Fluorescenz, bei gelindem Erwärmen oder beim Stehen tritt Hydrolyse ein.

0,1992 g verbrauchten 13,7 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{15}OCl_6Fe$:		Gefunden:
Cl (titrierbar)	24,63	24,39 %.

Die Pseudobase.

α,ε-Di-(p-chlorphenyl)-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien,

$$(p)\,Cl.C_6H_4.\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}CH.\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C}{=}CH.CO.C_6H_4Cl\,(p)$$

Diese Verbindung wird aus dem Eisensalz in der üblichen Weise erhalten. Zur Abscheidung benötigt man auf 10 g Eisensalz ca. 4 Liter Wasser und 4—5 Tage. Aus Acetonwasser mehrmals umkrystallisiert: feine, fast farblose Nadeln vom Schmp. 118°, die sich an säurehaltiger Luft rasch tiefgelb färben und mit Eisessig sowohl wie mit konzentrierter Schwefelsäure eine sehr starke, grüne Fluorescenz zeigen. In alkoholischem Alkali lösen sie sich violettrot.

0,1656 g gaben 0,423 g CO_2 und 0,0615 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	69,87	69,71 %
H	4,08	4,16 „ .

Pikrate. Bei dieser Pseudobase konnten deutlich verschiedenfarbige Pikrate beobachtet werden, deren Schmelzpunkte zwischen 250 und 290° lagen, jedoch gelang die Trennung nicht.

Zinkchloriddoppelsalz. Aus Eisessig braungelbe Speere. Schmp. 295°.

0,1552 g gaben 0,0225 g ZnO.

Berechnet für $C_{23}H_{15}OCl_5Zn$:		Gefunden:
Zn	11,89	11,65 %.

α-(p-Chlorphenyl)-$\gamma,\delta,\varepsilon$-triphenyl-$\alpha,\varepsilon$-diketopentan,

$$(p)\,Cl.C_6H_4.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5.$$

Zu einer heißen Lösung von 2,4 g Desoxybenzoin, 0,8 g Na in 15 ccm Alkohol gibt man eine alkoholische Lösung von 4 g Benzyliden-p-chloracetophenon. Den Niederschlag erhält man aus Eisessig in weißen Prismen vom Schmp. 231°. Ausbeute 5,5 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich keine Farberscheinung.

0,1512 g gaben 0,4384 g CO_2 und 0,074 g H_2O.
0,121 g gaben 0,0418 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{23}O_2Cl$:		Gefunden:
C	79,32	79,08 %
H	5,28	5,47 „
Cl	8,08	8,54 „ .

Die vorliegende Substanz sollte der Pyryliumkondensation zugeführt werden. Es zeigte sich jedoch, daß dies in üblicher Weise mit Eisenchlorid nicht anging. Besseres Resultat erhält man mit Phosphorpentachlorid in Oxychloridlösung, jedoch haben wir die hierbei entstehenden Pyryliumsalze noch nicht näher untersucht.

p-Bromacetophenon.

p-Bromacetophenon wurde hergestellt nach Schweitzer[1]. Die Reinigung der Substanz erfolgt am besten durch Wasserdampf, mit welchem sie flüchtig ist. Ihr Schmelzpunkt liegt alsdann bei 53—54°. Beim Abkühlen erstarrt sie wieder.

Benzal-p-bromacetophenon,

$C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_2H_4Br(p)$.

4 g p-Bromacetophenon, 2,5 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol mit einigen Tropfen 40 prozentiger Natronlauge. Die blättrigen, fast farblosen Prismen (aus Ligroin) schmelzen bei 104—105° Ausbeute 4,8 g. Wird mit konzentrierter Schwefelsäure gelbrot und geht dann in gelbe Lösung.

6,828 mg gaben 15,688 mg CO_2 und 2,386 mg H_2O.
0,1494 g gaben 0,0992 g AgBr[2].

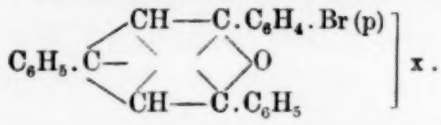
Berechnet für $C_{15}H_{11}OBr$:		Gefunden:
C	62,72	62,77 %
H	3,83	3,91 „
Br	27,88	28,26 „ .

Diese Substanz ist augenscheinlich identisch mit dem von Kohler, Heritag und Burnley[3] erhaltenen Kondensationsprodukte von Cinnamylchlorid und Brombenzol, obwohl diese Forscher als Schmp. 100—101° angeben. Da die Oxydation der Verbindung p-Brombenzoesäure geliefert hatte, nehmen wir als erwiesen an, daß bei der Acetylierung von Brombenzol die Parastellung substituiert wird.

---

[1] Ber. 24, 55 (1891).
[2] Analyse von Dr. Th. Böttler.
[3] Chem. Zentr. 1910, II, 570.

Parabrompyryliumsalze,



Diese Salze wurden ebenfalls dargestellt, um festzustellen, ob aus Benzal-p-bromacetophenon mit Acetophenon und aus Benzalacetophenon mit p-Bromacetophenon verschiedene oder identische Salze entständen.

1. 2 g Benzalacetophenon, 2 g p-Bromacetophenon in üblicher Weise mit Eisenchloridhydrat kondensiert gaben 1 g bei 279—280° schmelzenden Eisensalzes in braungelben, kurzen Krystallen.

0,1662 g verbrauchten 11,45 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{16}OBrFeCl_4$:	Gefunden:
Cl 24,2	24,4 %.

Die aus diesem Salz hergestellte Pseudobase wurde aus Alkohol in feinen, schwach grünlichgelben Nädelchen vom Schmp. 103—104° erhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure grüne Fluorescenz. Mit alkoholischem Alkali gelbrote Lösung.

0,1365 g gaben 0,0636 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2Br$:	Gefunden:
Br 19,75	19,8 %.

2. Aus 2,9 g Benzal-p-bromacetophenon und 1,2 g Acetophenon wurden genau wie bei 1. 1 g Eisensalz vom Schmelzpunkt 279—280° erhalten, welches mit dem unter 1. erhaltenen identisch war (Mischprobe).

Dasselbe war der Fall bei der aus diesem Eisensalz hergestellten Pseudobase (Mischprobe).

Diese Kondensation verlief leichter und besser als die nach 1., denn aus der Mutterlauge wurden nach Aufkochen noch 0,6 g lange, schmutziggrüne Nadeln erhalten, die jedoch trotz verschiedenem Aussehen mit den anderen Eisensalzen identisch waren (Mischprobe). Dasselbe war der Fall mit der aus diesen Nadeln hergestellten Pseudobase (Mischprobe).

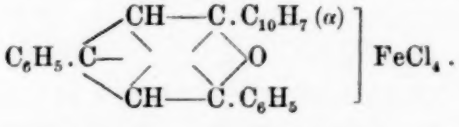
Hiernach sind für eine Verschiedenheit dieser nach verschiedenen Methoden erhaltenen Eisensalze und Pseudobasen keine Anhaltspunkte vorhanden.

Naphtylpyryliumsalze.

Die Acetylierung des Naphtalins[1]) führt bekanntlich zu zwei Produkten, je nachdem, ob die Acetylgruppe in die α- oder β-Stellung eingreift.

Die Trennung der beiden Ketone erfolgt am besten über die Pikrate, worunter die Ausbeute jedoch stark leidet.

2-(α-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,

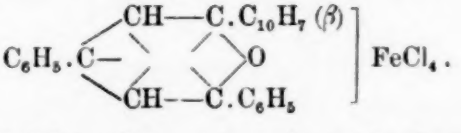


3 g Benzalacetophenon, 2,5 g Methyl-1-naphtylketon in 20 ccm Acetanhydrid mit Eisenchloridhydrat im Überschuß gekocht, lieferten nach längerem Stehen 0,3 g Eisensalz. Dasselbe bildet aus Aceton–Äther braunrote Speere vom Schmelzpunkt 184°.

0,0931 g verbrauchten 6,75 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{27}H_{19}OCl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	25,47	25,77 %.

2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz,



Aus den gleichen Mengen und nach dem gleichen Verfahren, wie bei dem α-Isomeren, wurden 2,5 g Eisensalz vom Schmp. 264° erhalten.

0,1399 g verbrauchten 10,2 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{27}H_{19}OCl_4$:		Gefunden:
Cl	25,47	25,82 %.

Hieraus folgt, daß β-Acetylnaphtalin mit freien Orthostellungen 8—9 mal leichter zum Pyryliumsalz führt, als α-Acetylnaphtalin mit einer besetzten Orthostellung.

---

[1]) Weitzenbock u. Lieb, Monatsh. f. Chem. **33**, 555 (1912); Stobbe u. Lensner, Ann. Chem. **380**, 94 (1911) u. a.

Katalytische Reduktion des 2,4,6-Triphenylpyryliums. 2,4,6-Triphenylpyran (Formel VIII).

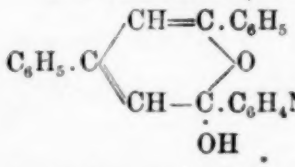
1 g Triphenylpentadienolon (Pseudobase der Triphenylpyryliumsalze) wurde in 50 ccm Alkohol mit so viel Eisessig versetzt, daß in der Kälte alles gelöst war, darauf wurde mit etwas Palladium- und Gummi arabicumlösung in der Busch-Ente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme verlief recht träge. Nach Verbrauch von 125 ccm Wasserstoff wurde die Reduktion abgebrochen, obwohl die Flüssigkeit, die sich vorübergehend rotviolett zeigte, noch Fluorescenz aufwies. Das durch Wasser ausgefällte, aus Methylalkohol einmal umkrystallisierte Produkt erwies sich als noch sehr unrein und schmolz von 180—207°. Dreimaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Gasolin brachte jedoch farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 225°.

6,83 mg gaben 22,208 mg CO_2 und 3,722 mg H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O$:		Gefunden:
C	89,0	88,71 %
H	5,8	6,1 „ .

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelbrot, die Farbe hellt sich jedoch nach einigen Tagen auf und es erscheint grünblaue Fluorescenz.

Violonimin (Formel XI).

Acetylderivat: 

(oder Enolform).

2 g Benzalacetophenon, 1,7 g Acetyl-p-amidoacetophenon[1]) werden in 10 ccm Acetanhydrid mit 1—2 g Zinkchlorid eine halbe Stunde gekocht, wobei die Flüssigkeit gelbrot wird (orange Fluorescenz). Nach einigem Stehen wird mit wenig Wasser der größte Teil des Chlorzinks entfernt und darauf das Violoniminsalz mit viel angesäuertem Wasser bei ca. 30° ausgezogen. Die mit Soda ausgefällte Substanz wird aus Aceton (Tierkohle) und Wasser gereinigt. Die letzten Spuren Zink lassen sich jedoch erst durch Auflösen in Aceton und Fällen mit Äther beseitigen. Man erhält so in schlechter, wechselnder Ausbeute fast farblose Prismen vom Schmp. 157—158°.

[1]) Ber. 33, 2641 (1900).

7,124 mg gaben 20,478 mg CO_2 und 3,585 mg H_2O.
0,1692 g gaben 5,4 ccm N bei 20° und 735 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	78,3	78,42 %
H	5,52	5,63 „
N	3,65	3,6 „ .

Diese Acetylverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit grüner Fluorescenz, beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe dunkler und die Fluorescenz verschwindet. Mit alkalischem Wasser geht die Farbe in Violettrot über, beginnt jedoch alsbald zu verblassen durch Carbinolisierung, ein Vorgang, der durch Äther beschleunigt wird.

Pikrat. Löst man obige Acetylverbindung in Aceton und gibt dazu eine ebensolche Lösung von Pikrinsäure, so entsteht erst nach Zusatz von Äther ein anfangs amorpher, später krystallinischer Niederschlag von dunkel gelbroten Nadeln. Schmelzpunkt 242°.

0,1495 g gaben 12,2 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{22}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,42	9,42 % .

Pikrolonat. Aus heißer alkoholischer Lösung dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbrote, rosettenförmige, messingglänzende Prismen. Schmp. 233—234° u. Z.

0,1042 g gaben 9,9 ccm N bei 24° und 744 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{27}O_7N_5$:		Gefunden:
N	11,1	10,7 % .

Violoniminpikrat.

Obige Acetylverbindung wird zur Entfernung der Acetylgruppe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure so lange gekocht, bis die Lösung tief blauviolett erscheint. Mit alkoholischer Pikrinsäure fällt man alsdann schwarzblaue, kupferglänzende Warzen, die gegen 240° anfangen sich zu verändern, jedoch erst bei 273° unter Aufblähen schmelzen. Das Pikrat löst sich in Alkohol mit violettroter Farbe ohne Fluorescenz.

0,0929 g gaben 8,55 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,14	10,34 % .

In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze.

(Über Pyryliumverbindungen. IX);

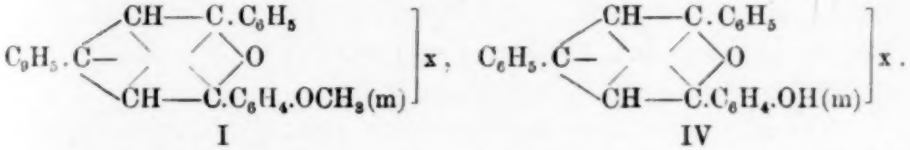
von

W. Dilthey und **Chr. Bloss.**

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Erlangen.]

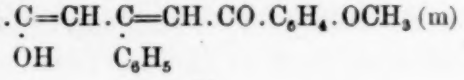
(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

Die Ergebnisse der 4., 6. und 7. Mitteilung[1]), daß Pyryliumsalze, deren Phenylreste in p-Stellung ein Hydroxyl aufweisen, mit schwachen Alkalien nicht zunächst die zugehörige Pseudobase, sondern tieffarbige Anhydrobasen — Clarone — liefern, haben uns veranlaßt, den Einfluß eines offenen Hydroxyls in m-Stellung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke haben wir, da m-Oxyacetophenon nicht direkt zur Verwendung kommen konnte, m-Methoxyacetophenon mit Benzalacetophenon in der üblichen Weise zum Pyryliumsalz kondensiert (Formel I):



I IV

Die zu diesen Salzen gehörende Pseudobase hat bei Annahme der offenen Kette (Formel II)

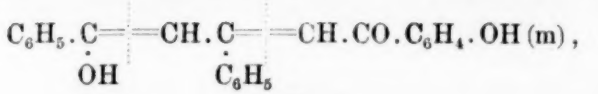


II

Sie sowohl wie ihre Salze schließen sich in allen Eigenschaften eng an die bisher bekannten Verbindungen an. In Eisessig und 75 prozent. Schwefelsäure zeigt sich keinerlei Fluorescenz. Mit Schwefelsäure von 95% tritt schwach grüne Fluorescenz auf, die mit einer Säure von 40% Anhydrid sofort kräftig

[1]) Ber. **53**, 261 (1920).

erscheint. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird die Verbindung entmethyliert und hat nun Formel III:



III

denn die Spaltung liefert Benzoesäure, Acetophenon und m-Oxyacetophenon. Beide Pseudobasen geben normale Disemicarbazone. Die der Formel IV entsprechenden Salze treten in ihren Eigenschaften durchaus an die Seite der Pyryliumsalze mit freiem Hydroxyl in p-Stellung. Insbesondere erfreuen sie sich wie jene großer Beständigkeit auch in wäßriger Lösung, und zeigen darin sowie auch mit konzentrierter Schwefelsäure von 75% keinerlei Fluorescenz mehr. Steigt der H_2SO_4-Gehalt auf 95%, so tritt auch hier eine kräftige blaugrüne Fluorescenz auf. Daß hierbei eine Einwirkung der Schwefelsäure möglich ist, geht daraus hervor, daß eine Säure mit 40% Anhydrid die Fluorescenz deutlich nach Grün verschiebt.

Vergleicht man die Salze der methylierten mit denjenigen der entmethylierten Pseudobase, so fällt auf, daß die Salze mit starken Säuren bei letzterer stets in neutraler, bei erster jedoch vorzugsweise in saurer Form erhalten werden. Die Isolierung eines Perbromids und Perjodids der phenolischen Base beweist jedoch, daß größere Komplexbildung des Anions nur erschwert, aber nicht ausgeschlossen ist.

Versetzt man nun die Salze der entmethylierten Pseudobase mit schwachen Alkalien, so erhält man, wie erwartet, keine beständigen, farbigen Anhydrobasen, wie bei den γ-Derivaten, sondern ganz analog den nichtsubstituierten oder gedeckten Pyryliumsalzen die fast farblose Pseudobase, die auch nicht durch Erhitzen in eine farbige Base verwandelt werden kann. Eine violette Zwischenstufe ist aber doch vorhanden. Man beobachtet dieselbe am besten, wenn man das salzsaure Salz in wenig 70 prozent. Alkohol löst und nun ganz vorsichtig mit verdünnter Bicarbonatlösung versetzt. Es tritt alsdann eine deutliche Violettfärbung auf, die rasch verschwindet, jedoch auf jeden weiteren Zusatz von Carbonat so lange immer wieder auftritt, als die Flüssigkeit durch gelbe Farbe noch Gehalt an unverändertem Salz anzeigt. Diese Violettfärbung

kann nun weder einer Anhydrobase, noch auch der echten Pyryliumbase oder ihrem Carbonat eigentümlich sein — die beiden letztgenannten dürften sich in der Farbe nicht von den Salzen unterscheiden —, woher aber kommt sie? Vorderhand ist es das Nächstliegende, anzunehmen, daß in der Zeit, welche zwischen der Wegnahme des Halogens und dem Eintritt des Hydroxyls in den positiven Komplex liegt, eine ungesättigte, triphenylmethylähnliche Substanz von violetter Farbe vorübergehend auftritt. Besonders gut läßt sich dieser Vorgang mittels der neuen Zonenformel begreifen.

Versuche.

Das uns notwendige m-Oxyacetophenon ist über m-Nitroacetophenon verhältnismäßig leicht zugänglich. Letzteres konnten wir nach H. Rupe[1]) aber erst dann mit 85% Ausbeute gewinnen, als wir an Stelle einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 eine solche von 1,5 anwandten und dies auch nur bei Anwendung von Eisacetophenon, während Kriegsketon nur schlechte Ausbeute brachte. Die Reduktion zu m-Amidoacetophenon geschah mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung[1]) und fanden wir es praktischer, die mit Natronlauge ausgefällte Base vorsichtig auszuäthern und so vom Zinn zu befreien, denn dadurch stieg die Ausbeute an Amin auf 75%. Die Überführung in m-Oxyacetophenon verlief nach Rupe und v. Majewski[2]) ohne Schwierigkeiten, ebenso wie die Methylierung nach Besthorn.[3])

Eisensalz des 2,4-Diphenyl-6-(m-methoxyphenyl)-pyryliumchlorids (nach Formel I).

1 Mol. m-Methoxyacetophenon und 1 Mol. Benzalacetophenon wurden in üblicher Weise kondensiert. Die Ausbeute an Eisensalz, welches kleine, prismatische Tafeln vom Schmp. 205° bildet, betrug bei Anwendung von sublimiertem Eisenchlorid 40%.

0,1733 g verbrauchten 12,75 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{34}H_{19}O_3Cl_4Fe$:		Gefunden:
Cl	26,42	26,07%.

[1]) Ber. **34**, 3522 (1901). [2]) Ber. **33**, 3407 (1900).
[3]) Ber. **27**, 3042 (1894).

α,γ-Diphenyl-ε-(m-methoxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (Formel II).

Eine Lösung vom 12 g obigen Eisensalzes in Aceton wird in 5 Liter Wasser gegossen und mit 3 g Natriumacetat versetzt. Nach einigen Tagen gelbliche Nädelchen, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 114—115° schmelzen. Mit Säuredämpfen färbt sich auch die trockene Pseudobase intensiv gelb. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure siehe Einleitung. Alkoholisches Alkali löst mit roter Farbe.

0,1315 g gaben 0,3892 g CO_2 und 0,071 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	80,89	80,72 %
H	5,61	6,04 „ .

Pikrat. Aus Alkohol feine goldgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 176°.

0,1578 g gaben 9,8 ccm N bei 15° und 744 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_9N_3$:		Gefunden:
N	7,4	7,2 % .

Saures Chlorid. Aus Alkohol mit konzentrierter Salzsäure. Feine gelbe Nadeln, welche sich gegen 130° rötlich färben und sintern, jedoch erst gegen 180° zu roter Flüssigkeit zusammenschmelzen. Über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1262 g verbrauchten 6,1 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	17,25	17,14 % .

Disemicarbazon. Eine Pyridinlösung der Pseudobase wurde mit salzsaurem Semicarbazid bei 40° 12 Stunden erwärmt. Sechsseitige Prismen. Schmp. 196—198° (u. Z.).

0,1033 g gaben 16,1 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_3N_6$:		Gefunden:
N	17,86	17,98 % .

2,4-Diphenyl-6-(m-oxyphenyl)pyryliumchlorid.

1 g obiger Pseudobase wird mit 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure 4—5 Stunden auf 150—170° erhitzt. Hierdurch ist die Entmethylierung vollständig und das salzsaure Salz der entmethylierten Pseudobase findet sich krystallinisch im Rohr.

Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Chlorwasserstoffgas wird es in orangen Nadeln vom Schmp. 210—212° erhalten.

0,0848 g verbrauchten 2,33 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,8	9,7 %.

Dieses Salz ist recht beständig und kann aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert werden. Über Fluorescenz und Verhalten gegen schwaches Alkali siehe die Einleitung.

α,γ-Diphenyl-ε-(m-oxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien.

Die alkoholische Lösung obigen Chlorids wird in sehr viel Wasser gegossen und mit der berechneten Menge Natriumacetat versetzt. Nach einigen Tagen gelblichweiße Flocken, die aus Alkohol mit Tierkohle und Wasser gereinigt werden müssen. Sie bilden alsdann fast farblose Nädelchen, die sich gegen 120° zu einem schwarzen Teer zersetzen. Leicht löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Kann aus Ligroin umkrystallisiert werden. Über Fluorescenz mit konzentrierter Schwefelsäure siehe die Einleitung. Löst sich rot in alkoholischem Alkali.

0,1903 g gaben 0,3263 g CO_2 und 0,054 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	80,74	80,68 %
H	5,26	5,47 „ .

Pikrat. Aus Alkohol orange Nadeln. Schmp. 268°.

0,1183 g gaben 8,1 ccm N bei 22,5° und 739 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{19}O_9N_3$:		Gefunden:
N	7,6	7,7 %.

Bromid. Aus Alkohol mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Löst sich in warmem Wasser und krystallisiert daraus teilweise. Aus Eisessig feine gelbrote Nadeln, Schmp. 271—272°. Ein saures Bromid wurde nicht beobachtet.

0,1114 g verbrauchten 2,8 ccm $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2Br$:		Gefunden:
Br	19,7	20,0 %.

Perbromid. Durch vorsichtiges Versetzen einer heißen Eisessiglösung des neutralen Bromids mit Brom. Orange Nadeln, die bei 184—185° u. Z. schmelzen. Die Beständigkeit dieses Salzes ist gering.

0,1474 g gaben 0,1481 g AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2Br_3$:		Gefunden:
Br	42,45	42,76 %.

Jodid. Aus Alkohol mit jodfreier Jodwasserstoffsäure. Da die Neigung zur Perjodidbildung groß ist, muß das Salz aus Aceton–Äther umkrystallisiert werden. Orange Nadeln. Schmp. 256—257°.

0,1547 g gaben 0,0811 g AgJ.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2J$:		Gefunden:
J	28,08	28,34 %.

Perjodid. Aus der Pseudobase mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure in Eisessig. Braunviolette Täfelchen vom Schmp. 233°.

0,1445 g gaben 0,1430 g AgJ.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2J_3$:		Gefunden:
J	53,95	53,5 %.

Disemicarbazon der entmethylierten Pseudobase.

Darstellung wie oben. Aus der Pyridinlösung wurde zunächst mit Wasser ein Öl gefällt, welches nach einiger Zeit erstarrte. Die Masse wurde aus viel Alkohol in durchsichtigen, farblosen Prismen vom Schmp. 209° u. Z. erhalten.

0,1282 g gaben 21,2 ccm N bei 24° und 738 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_3N_6$:		Gefunden:
N	18,42	18,46 %.

Spaltung des α,γ-Diphenyl-ε-(m-oxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien mit alkoholischem Kali.

1 g Pseudobase wurde in Alkohol mit überschüssigem Kali 2—3 Stunden rückfließend gekocht, bis die anfangs rote Farbe in Braun übergegangen war. Alsdann wurde mit Wasser und Äther versetzt. Die wäßrig-alkalische Lösung wurde eingedampft, und die organische Säure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Diese Rohsäure, welche bei 117° schmolz, wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle in reine Benzoesäure vom Schmp. 122° übergeführt (Mischprobe). Der ätherische Auszug hinterließ eine in der Kälte festwerdende Masse, die Acetophenon enthielt, und welcher außerdem durch Auskochen mit Wasser und Tierkohle bei 92° schmelzendes m-Oxyacetophenon entzogen werden konnte (Mischprobe).

Über Untersuchungen von Holzzellstoff.

Von

F. Lenze, B. Pleus und **J. Müller.**

Arbeiten aus der Chemisch-Technischen Reichsanstalt (früher Militärversuchsamt.)[1])

(Eingegangen am 23. Oktober 1920.)

Die große Knappheit an Baumwolle, die nach Ausbruch des Weltkrieges in Deutschland bald in Erscheinung trat und bis heute angehalten hat, zwang dazu, für viele Verwendungszwecke an ihrer Stelle Holzzellstoff, der sich, abgesehen von seinen sonstigen wertvollen Eigenschaften, wegen seiner leichten Zugänglichkeit als der wichtigste Ersatzstoff für das geschätzte Baumwollmaterial erwiesen hat, heranzuziehen. Es sei hier nur verwiesen auf die Verwendung von Zellstoff als Ausgangsstoff für die Herstellung von Pulver, als Ersatz von Jute zur Erzeugung von Geweben, namentlich für Säcke, als Ersatz für Baumwolle und Wolle im Textilgewerbe in Form von Papiergarn, Textilose, Textilit, Cellulongarn, als Ersatz für Baumwolle in der Kunstseideindustrie und für Verbandzwecke, als Ersatz für Baumwolle und Wolle in Form der Stapelfaser und schließlich als Zusatz zu diesen beiden Stoffen, deren Mischung direkt versponnen wurde. Für viele dieser Zwecke hat sich der Zellstoff außerordentlich bewährt, so daß er auch nach dem Kriege noch in weitem Umfang als Ersatzmaterial für Baumwolle Verwendung findet. Eine hervorragende Bedeutung hat der Zellstoff während des Weltkrieges für die Herstellung von rauchlosem Pulver gehabt.[2]) Im Jahre 1915

[1]) Die Untersuchungen sind bis auf wenige Ergänzungen in den Jahren 1915 und 1916 ausgeführt worden.

[2]) Vgl. auch die Abhandlungen von G. Schwalbe u. A. Schrimpf über „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen", Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 1919, 41—44 und von A. Schrimpf über „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen", Z. f. d. gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen 1919, 185—187 und Fortsetzungen.

ist bereits ein beträchtlicher Teil der zur Fabrikation des rauchschwachen Pulvers erforderlichen Nitrocellulose statt aus Baumwolle aus Holzzellstoff hergestellt worden, in den folgenden Jahren hat er zum weitaus größten Teil und schließlich ganz hierzu Verwendung gefunden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß Holzzellstoff zur Herstellung von Nitrocellulose geeignet ist, schon lange der Heeresverwaltung bekannt war. Im Jahre 1893 von der Pulverfabrik Spandau ausgeführte umfangreiche praktische Versuche und gleichzeitig vorgenommene eingehende Untersuchungen verschiedener Holzzellstoffe und daraus gefertigter Nitrocellulosen und Pulver im Militärversuchsamt hatten dies eindeutig gezeigt. Damals wurde dem Holzgummi[1]) ein besonders nachteiliger Einfluß auf die Beschaffenheit der aus dem Holzzellstoff hergestellten Nitrocellulose und des aus dieser gefertigten Pulvers zugeschrieben, so daß man auf einen möglichst niedrigen Holzgummigehalt Wert legte. Die Zellstoffabrik Waldhof hatte aus diesem Grund schon zu jener Zeit durch eine besondere Behandlung mit Alkali einen holzgummiarmen Holzzellstoff (weniger als 2% Holzgummi) hergestellt, der auch allen Anforderungen entsprach. Mit diesem Material wurden die Betriebsversuche in der Pulverfabrik Spandau, die dann bei der Beurteilung der Frage über die Brauchbarkeit von Holzzellstoff zur Herstellung von rauchschwachem Pulver maßgebend waren, durchgeführt. Proben des damals gefertigten Geschützpulver sind eingelagert worden und haben sich bis heute bei der Lagerung in bezug auf chemische Beständigkeit tadellos verhalten.

Als die Versuche mit dem Holzzellstoff im Jahre 1915 bei der Heeresverwaltung einsetzten, und man sich gezwungen sah, das Material einer großen Anzahl von Zellstoffabriken zur Herstellung der Schießwolle heranzuziehen, erkannte man bald, daß auch Holzzellstoffe mit hohem Holzgummigehalt für die Nitrocellulose- und Pulverfabrikation geeignet sind, daß also

---

[1]) Unter „Holzgummi" wurde der in 5 prozent. Natronlauge lösliche, mittels Alkohol und Salzsäure aus der Lösung fällbare Teil des Zellstoffes verstanden; vgl. auch Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 636 und C. Piest, Die Cellulose 1910, S. 122.

der Holzgummigehalt keinen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der aus dem Zellstoff gefertigten Nitrocellulose hat. Da andererseits aber die verschiedenen Zellstoffe doch ein abweichendes Verhalten, und zwar weniger bei der Nitrierung als bei der Verarbeitung der Nitrocellulose zu Pulver zeigten, wurde nach den Ursachen hierfür gesucht. Die Zellstoffe wurden zunächst auf Feuchtigkeit, Asche, Fett- und Harzgehalt, Tauchfähigkeit in Nitriersäure, Furfurol-, Holzgummi- und Ligningehalt nach den üblichen Methoden, wie sie auch zum Teil von Schwalbe in der „Chemie der Cellulose" unter IV.: „Analytische Methoden der Cellulosechemie", vorgeschlagen sind, untersucht. Da diese Methoden aber über die chemische Zusammensetzung des Zellstoffes, d. h. über die Bestandteile, die außer der eigentlichen Cellulose, der sogen. α-Cellulose, in dem Zellstoff vorkommen, und ihr annäherndes Mengenverhältnis nur wenig aussagen, schien eine Erweiterung dieses Untersuchungsverfahrens geboten, um so mehr als durch letzteres auch kein Aufschluß über das verschiedene Verhalten der einzelnen Zellstoffe bei der Nitrierung und Weiterverarbeitung zu Pulver erhalten wurde.

Als Begleitsubstanzen der α-Cellulose, also der Normalcellulose, kommen in erster Linie in Frage: Hydro- und Oxycellulosen, Hemicellulosen, dextrinartige Substanzen, Pektinstoffe, Lignin, Fett und Harz. Von den Hydro- und Oxycellulosen, die aus der Cellulose einerseits unter dem Einfluß von Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, andererseits durch oxydierende Mittel, wie Chlorkalk, Chromsäure, Salpetersäure, entstehen, können letztere von Hause aus in den Zellwandungen der Holzfaser enthalten sein[1]), hauptsächlich dürften sie beide aber beim Aufschluß des Holzes durch die saure oder alkalische Kochlauge und, soweit die Oxycellulose in Frage kommt, auch bei der Bleiche des Zellstoffes mit Chlorkalk entstehen. Die Hemicellulosen, die als Polyanhydride von Hexosen oder Pentosen zu betrachten sind[2]), finden sich in den Zell-

[1]) Vgl. u. a. E. Schulze, Über die zur Gruppe der stickstoffreien Extraktivstoffe gehörenden Pflanzenbestandteile. Journ. f. Landwirtsch. 52, 1—30 (1904); J. König u. F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinstfasern 1912, S. 11.

[2]) Vgl. E. Schulze, a. a. O.

wandungen des Holzes der meisten Bäume, sowie in denen vieler anderer Pflanzen und ihrer Samen in mehr oder weniger fester Bindung mit der Cellulose und unterscheiden sich von dieser und den Hydro- und Oxycellulosen durch ihre leichte Hydrolysierbarkeit durch stark verdünnte Säuren. Die dextrinartigen Substanzen sind als Abbauprodukte der Cellulose, und zwar als Zwischenglieder zwischen den Hydrocellulosen und den Zuckern zu betrachten. Die Pektinstoffe könnten nur aus der Faser des Holzes bzw. dem Zellstoff stammen und wären beim Holzaufschluß nicht zerstört oder beseitigt worden.

1. Trennung der alkalilöslichen Bestandteile von der α-Cellulose durch Behandeln des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge.

Da die als Begleiter der α-Cellulose in Frage kommenden Substanzen sämtlich verhältnismäßig leicht in Alkali löslich sind, lag es nahe, um ein Bild von der Zusammensetzung des Holzzellstoffes zu bekommen, sie durch eine Alkalibehandlung von der Normalcellulose zu trennen, wie es Jentgen für die Bestimmung des Cellulosegehaltes in Zellstoffen für die Kunstseide-(Viscose-)industrie vorgeschlagen hat[1]), und die alkalilöslichen Bestandteile ihrer Natur nach zu bestimmen. Jentgen behandelt die Zellstoffpappe mit etwa der 5 fachen Menge 17—18 prozent. Natronlauge (Mercerisierlauge) während einer halben Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnt danach mit der gleichen Menge Wasser, saugt ab und wäscht wiederholt mit kaltem Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure, schließlich wieder mit Wasser, trocknet, wägt und bestimmt so die α-Cellulose. Aus dem alkalischen Auszug scheidet er durch Zugabe von konzentrierter Essigsäure bis zur sauren Reaktion die sogen. β-Cellulose ab.

Die Differenz zwischen der ursprünglichen Trockensubstanz des Zellstoffes und der Summe von α- und β-Cellulose wird als γ-Cellulose bezeichnet. Die Bezeichnungen sind für diese Produkte bereits von Cross und Bevan vorgeschlagen worden.[2])

[1]) Jentgen, Kunststoffe 1911, S. 165; vgl. auch F. J. G. Beltzer, Kunststoffe 1912, S. 42.

[2]) Cross u. Bevan, Researches on Cellulose III. (1905—1910), S. 22.

Eine Feststellung der chemischen Natur dieser Substanzen hat indes bisher nicht stattgefunden. Wir haben sie deshalb zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht, um auf diese Weise über die Natur des Holzzellstoffes weiteren Aufschluß zu bekommen und gleichzeitig vollkommenere Methoden für die Beurteilung der Beschaffenheit eines Zellstoffes als die bisherigen Untersuchungsmethoden zu ermitteln.

Zu den Untersuchungen wurden zwei verschiedene Zellstoffe, und zwar ein gebleichter Natronzellstoff und ein gebleichter Sulfitzellstoff, sowie zum Vergleich Baumwoll-Linters herangezogen.

Es wurden 10 g der lufttrockenen Substanz mit 50 ccm 17 prozentiger Natronlauge gut durchgeknetet, das Gemisch $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, mit 50 ccm Wasser versetzt, wiederholt gut durchgerührt und dann abgesaugt. Von dem klaren Filtrat wurden 50 ccm (= 5 g Faserstoff) mit 100 ccm Alkohol versetzt und mit 20 ccm Eisessig angesäuert. Der Niederschlag wurde auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 50 prozent. und danach mit 80 prozent. Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

In einem Nebenversuch wurde der erhaltene Niederschlag an alkalilöslichen Produkten, wie es bei der Furfurolbestimmung üblich ist (vgl. S. 242 dieser Abhandlung), mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 gekocht und im Destillat das gebildete Furfurol und Methylfurfurol durch Phloroglucin gefällt. Der Niederschlag wurde in einem Goochschen Tiegel abgesaugt, mit Salzsäure (1,06) gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des Methylfurfurols, das aus der Oxycellulose und ähnlichen Produkten entstehen soll, — während das Furfurol seine Bildung in erster Linie den Pentosanen, hier dem Xylan, verdankt, — wurde der getrocknete Niederschlag mit 80 prozent. Alkohol ausgezogen, bis dieser farblos ablief.[1]) Ist der mittels Phloroglucin erzeugte Niederschlag vollständig in Alkohol löslich, so ist dies ein Beweis dafür, daß alles Xylan und sonstige furfurolgebenden Bestandteile, soweit sie in Alkali löslich sind, aus dem Zellstoff durch die 17 prozent. Natronlauge

[1]) Vgl. Votoček, Ber. 30, 1195 (1897), und Tollens u. Ellet, Ber. 38, 492 (1903).

auch schon ausgezogen waren, in dem mit Salzsäure zersetzten, alkalilöslichen Produkt also nicht mehr vorhanden gewesen sind.

Da sich bei diesen Versuchen zeigte, daß die von Jentgen vorgeschriebene 5fache Menge 17prozent. Natronlauge nicht genügte, um aus dem Zellstoff bei der ersten Behandlung alles Xylan herauszulösen, wurde bei den folgenden Versuchen auf 1 Teil Zellstoff die 10- und 20fache Menge Natronlauge angewandt und im übrigen in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, verfahren. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 1, 2a—c und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf Baumwoll-Linters.

Anzahl der Behandlungen mit 17prozent. Natronlauge	Menge der abgeschiedenen alkalilöslichen Produkte		Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestandteile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate	
	g	%	Niederschlag nicht mit Alkohol behandelt	Niederschlag mit Alkohol ausgezogen
1.	0,2220	4,74	0,0444	0,0250
	0,2474	5,28		
2.	0,0318	0,68	in Alkohol restlos löslich	
	0,0306	0,65		
3.	0,0303	0,65		
	0,0200	0,42		
4.	0,0264	0,56		
	0,0280	0,60		
5.	0,0332	0,71		
	0,0294	0,63		
6.	0,0314	0,67		
	0,0330	0,70		

Tabelle 2.

Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf Natronzellstoff.

Anzahl der Behandlungen mit 17 prozent. Natronlauge	Menge der abgeschiedenen alkalilöslichen Produkte		Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestandteile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate			
			Niederschlag nicht mit Alkohol behandelt		Niederschlag mit Alkohol ausgezogen	
	g	%	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches
a) Auf 1 Teil Zellstoff 5 Teile Natronlauge.						
1.	0,9462	20,1	0,3614	3,82	0,3356	3,46
	0,9706	20,6				
2.	0,4828	10,3	0,0362	0,75	0,0209	0,45
	0,4686	10,0				
3.	0,1830	3,9	0,0108	0,59	0,0000	0
	0,1824	3,9				
4.	0,0955	2,0	0,0058	0,61	0,0000	0
	0,0966	2,1				
5.	0,0746	1,6				
	0,0668	1,4				
6.	0,0473	1,0				
	0,0368	0,8				
7.	0,0276	0,6				
	0,0350	0,7				
8.	0,0330	0,7				
9.	0,0322	0,7				
	0,0422	0,9				
10.	0,0332	0,7				
	0,0418	0,9				
11.	0,0200	0,4				
	0,0196	0,4				
12.	0,0432	0,9				
	0,0370	0,8				
13.	0,0274	0,6				
	0,0296	0,6				

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Anzahl der Behandlungen mit 17 prozent. Natronlange	Menge der abgeschiedenen alkalilöslichen Produkte		Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestandteile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillat			
			Niederschlag nicht mit Alkohol behandelt		Niederschlag mit Alkohol ausgezogen	
	g	%	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches
b) Auf 1 Teil Zellstoff 10 Teile Natronlauge						
1.	1,1812	25,1	0,3520	3,0	0,3016	2,5
	1,2074	26,3				
2.	0,2656	5,6	0,0176	0,67	0,0000	0
	0,2550	5,4				
3.	0,1760	3,7				
	0,1786	3,8				
4.	0,0892	1,9				
	0,0918	2,0				
c) Auf 1 Teil Zellstoff 20 Teile Natronlauge.						
1.	1,2594	26,7	0,3532	2,8	0,3062	2,44
	1,3242	28,0				
2.	0,2264	4,8	0,0104	0,46	0,0000	0
	0,2290	4,9				
3.	0,1216	2,6				
	0,1192	2,5				
4.	0,1270	2,7				
	0,1150	2,4				
5.	0,0592	1,3				
	0,0673	1,4				
6.	0,0718	1,5				
	0,0652	1,4				

Tabelle 3.

Einwirkung 17prozent. Natronlauge auf gebleichten Sulfitzellstoff.

(Auf 1 Teil Zellstoff 10 Teile Natronlauge.)

Anzahl der Behandlungen mit 17 prozent. Natronlauge	Menge der abgeschiedenen alkalilöslichen Produkte		Menge des Furfurolphloroglucids, erhalten aus dem beim Kochen der alkalilöslichen Bestandteile mit Salzsäure (1,06) gewonnenen Destillate			
			Niederschlag nicht mit Alkohol behandelt		Niederschlag mit Alkohol ausgezogen	
	g	%	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches	g	% Phloroglucid auf angewandtes Alkalilösliches
1.	0,8606	18,7	0,2248	2,62	0,1164	1,35
	0,8864	19,2				
2.	0,1734	3,8	0,0046	0,27	alles in kaltem Alkohol restlos löslich	0
	0,1687	3,7				
3.	0,0750	1,6				
	0,0830	1,8				
4.	0,0530	1,2				
	0,0534	1,2				
5.	0,0433	0,9				
	0,0421	0,9				

Aus den Tabellen geht folgendes hervor:

Bei Baumwoll-Linters genügte bereits eine Behandlung mit nur der 5 fachen Menge 17 prozent. Natronlauge, um alles Xylan bzw. alle Furfurol liefernden Substanzen herauszulösen. Die Menge alkalilöslicher Substanzen (Oxycellulose u. a.), welche bei der 2. Behandlung erhalten wurde, war bereits von der Größe, wie sie reine Cellulose bei der Behandlung ergab, und diese Menge blieb dann (bis zur 6. Behandlung festgestellt) konstant.

Bei Natronzellstoff genügt die 5 fache Menge Natronlauge bei einer Behandlung nicht, um alles Xylan bzw. alle Fur-

furol gebende Substanz, soweit sie mit Alkali überhaupt abgespalten werden kann, herauszulösen, erst das bei der 3. Behandlung erhaltene alkalilösliche Produkt erwies sich als xylanfrei. Bei Anwendung von 10 Teilen Mercerisierlauge auf 1 Teil Zellstoff genügte jedoch eine einmalige Behandlung, um alle Furfurol gebende Substanz herauszulösen. Bei weiterer Behandlung mit 17 prozent. Lauge zeigte sich, daß man erst bei der 6. Behandlung zu dem konstanten Wert für das Alkalilösliche gelangt, welchen man bei Baumwolle schon bei der 2. Behandlung erhält.

Der untersuchte Sulfitzellstoff stand in seinem Verhalten in der Mitte.

Die Tatsache, daß man bei der wiederholten Alkalibehandlung zu einem konstanten Wert gelangt, daß also bei jeder neuen Behandlung ein kleiner Teil der Cellulose in Lösung geht, beweist, daß die Cellulose gegen konzentrierte Natronlauge sich nicht indifferent verhält. Ob es sich hier nur um einen Lösungsvorgang handelt, indem von der gebildeten Alkalicellulose etwas gelöst worden ist, oder um eine Oxydation der Cellulose, wie sie bekanntlich bei der Behandlung der Cellulose mit heißen verdünnten und konzentrierten Alkalien bei Gegenwart von Luft eintritt[1]), ist nicht entschieden worden. Die leichte Überführung des gelösten Produktes beim Kochen mit Salzsäure (1,06) in Methylfurfurol spricht für die Bildung von Oxycellulose. Vgl. hierzu auch die Ausführungen auf S. 250 ff. und Tabelle 14—19.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen Baumwolle und Holzzellstoffen wurde noch beobachtet, wenn die erschöpfend — bis zur Erreichung eines konstanten Extraktwertes — mit 17 prozent. Natronlauge behandelten Faserstoffe der Furfuroldestillation unterworfen wurden. Nur die Baumwolle gibt hierbei ein in kaltem 80 prozent. Alkohol restlos lösliches Phloroglucid; vgl. nachstehende Tabelle 4.

---

[1]) Vgl. Tollens bzw. Cross u. Bevan, Ber. **34**, 1437 (1901) und J. König u. F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holzarten und Gespinstfasern 1912, S. 7 und Bumcke u. Wolffenstein, Ber. **32**, 2501 (1899).

Tabelle 4.

Kochen der mehrfach mit 17prozent. Natronlauge behandelten Cellulose mit Salzsäure 1,06 (Furfuroldestillation).

	Menge des Furfurolphloroglucids	
	Niederschlag nicht mit Alkohol ausgezogen	Niederschlag mit Alkohol ausgezogen
Baumwolle	0,54	alles löslich
Natronzellstoff (1 : 5) . . .	0,87	0,60
Sulfitzellstoff P.W. 6 (1 : 10)	0,89	0,30
Natronzellstoff (1 : 20) . .	0,89	0,45

Hieraus ist zu schließen, daß ein Teil der furfurol- und methylfurfurolliefernden Substanz leicht mit Alkali abgespalten wird, worauf sich auch die übliche „Holzgummi"-Bestimmung mit 5prozent. Natronlauge gründet, während ein anderer, kleinerer Teil derselben oder vielleicht auch nur ein Xylosekomplex von der 17prozent. Lauge nicht abgespalten und in Lösung gebracht wird, also fester mit dem Cellulosemolekül verkettet ist. Es erscheint indes auch möglich, daß unter der Einwirkung der Salzsäure auf die mit Alkali wiederholt behandelte Cellulose ein Pentosekomplex erst gebildet wird, der dann unter Furfurolbildung zerfällt.

Die Beobachtung, daß ein Teil der Furfurol liefernden Gruppe in dem Zellstoff fester an die Cellulose gebunden ist als der „Holzgummi", ist nicht neu, sie ist bereits von K. Fromherz[1]) und von E. Schulze und Ch. Godet[2]) gemacht worden. Fromherz sagt hierüber folgendes: „Aus der Tatsache, daß die Furfurol liefernde Gruppe der Pappelholzlignocellulose sich durch 10prozent. Natronlauge nicht mehr beeinflussen läßt,

[1]) K. Fromherz, Über die Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Lignocellulose nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurols (Inaugural-Dissertation, Straßburg 1906) S. 14.

[2]) E. Schulze u. Ch. Godet, Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlenhydrate. Z. f. physiol. Chem. 61, 333 (1909).

geht hervor, daß sie in anderer Weise gebunden sein muß, als in den ebenfalls in der verholzten Zellwand vorhandenen Pentosanen (Holzgummi); wahrscheinlich liegen der Furolbildung hier ähnliche Verhältnisse zugrunde, wie der von Cross und Bevan beobachteten aus Oxycellulose und aus der Lignocellulose der Jutefaser und verschiedener Stroharten (Ber. **29**, 1457 (1896)." Unter „Lignocellulose" ist dabei der erschöpfend mit 10 prozent. Natronlauge in der Kälte behandelte Holzschliff verstanden. Schulze und Godet haben ähnliche Beobachtungen bezüglich des Holzgummis bei ihren Untersuchungen über die in den Pflanzensamen enthaltenen Kohlehydrate gemacht und äußern sich darüber, wie folgt: „Aus den im vorigen gemachten Mitteilungen ist zu ersehen, daß man sowohl aus den beim Erhitzen der Schalen mit 3 prozent. Schwefelsäure verbliebenen Rückständen, als auch aus den daraus dargestellten Cellulosepräparaten durch Extraktion mit 5 prozent. Natronlauge Xylan gewinnen kann. Es liegt kein genügender Grund für die Annahme vor, daß das auf diesen beiden Wegen erhaltene Xylan zwei verschiedenen Zellwandbestandteilen entstammte. Ohne Zweifel aber war das Xylan in den Zellwandungen in einer gegen verdünnte Mineralsäuren widerstandsfähigeren Form vorhanden. Beim Auflösen in kalter 5 prozent. Natronlauge wurde es so verändert, daß es nun durch Kochen mit $2^1/_2$—3 prozent. Schwefelsäure leicht in Xylose übergeführt werden konnte."

Bei den vorher beschriebenen Untersuchungen wurde das Alkalilösliche mit Rücksicht auf den Zweck, dem die Bestimmung diente, in seiner Gesamtheit bestimmt und nicht getrennt als β- und γ-Cellulose. Diese Trennung ist auch späterhin nicht durchgeführt worden, nachdem bei eingehenden Untersuchungen zur Bestimmung des Gehaltes dieser beiden Produkte an Oxycellulose und Hemicellulose gezeigt worden war, daß beide nicht einheitlich sind, indem sie sowohl Oxycellulose als auch Hemicellulose, und zwar in einem anderen Mengenverhältnis enthalten, derart, daß in der β-Cellulose mehr Oxycellulose, in der γ-Cellulose mehr Hemicellulose angereichert ist. Nachstehende Tabelle 5 gibt hiervon ein anschauliches Bild.

Tabelle 5.

Untersuchte Substanz	Oxycellulose	Hemicellulosen, enthaltend			Furfurol (+ Methylfurfurol)
		% Mannose (als Hydrazon)	% Xylose (aus Furfurol berechnet)	% unbek. Zucker als Rest [5])	%
1. Gereinigter Holzgummi aus Buchenholz (nach Wheeler u. Tollens, Ann. Chem. 254, 304 [1889] hergestellt)	—	—	109,3 [1])	—	56,3 [4])
2. „Holzgummi" aus Sulfitzellstoff, Schweighausen (Elsaß), durch Ausziehen mit 5 prozent. Natronlauge erhalten	78 [3])	27,9 [2])	61,3	3,0	31,5
3. „Holzgummi" aus Sulfitzellstoff Waldhof (hergestellt wie unter 2)	2,6	—	105	—	54,3
4. β-Cellulose aus Sulfitzellstoff Schweighausen	43,4	19,0	21,6	16,0	11,1
5. γ-Cellulose aus Sulfitzellstoff Schweighausen	21,2	3,3	67,5	8,0	34,7
6. β-Cellulose aus Sulfitzellstoff Waldhof	65,2	Spur	29,0	5,8	14,9
7. γ-Cellulose aus Sulfitzellstoff Waldhof	12,9	17,5	63,5	6,1	32,7

[1]) Der Xylosegehalt ist aus der Furfurolbestimmung (ohne besondere Abrechnung des Methylfurfurols) unter Zugrundelegung der für Xylose (Kahlbaum) gefundenen Furfurolmenge (51,4 % berechnet worden.

[2]) Die Mannose ist aus der Lösung des verzuckerten alkalilöslichen Produktes mittels Bromphenylhydrazin abgeschieden worden (vgl. S. 236 ff.).

[3]) Die Oxycellulose ist durch Erhitzen der alkalilöslichen Substanzen mittels verdünnter Salpetersäure erhalten (vgl. S. 247 ff.).

[4]) Die Löslichkeit des Phloroglucidniederschlages in Alkohol war nur gering und dementsprechend auch der Gehalt des Furfurols an Methylfurfurol, so daß von einer Korrektur abgesehen ist, um so mehr als es sich hier nur um Annäherungswerte handelt.

[5]) In Wirklichkeit ist die Menge der unbekannten Zucker etwas größer, da dieselbe aus der Differenz von 100 berechnet ist, und die Hemicellulosen bei der Hydrolyse Wasser aufnehmen.

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß der gereinigte „Holzgummi“ und auch der „Holzgummi“ Waldhof nahezu reines Xylan sind, während der „Holzgummi“ aus dem Zellstoff Schweighausen geringe Menge Oxycellulose und ziemlich viel Mannose enthält, und daß, was hier besonders in Frage kommt, die beiden β-Cellulosen erhebliche Mengen Oxycellulose (43,4 und 65,2 %) neben entsprechenden Mengen von Hemicellulosen und die beiden γ-Cellulosen geringe Mengen Oxycellulose (12,9 und 21,2 %) neben großen Mengen Hemicellulosen enthalten. Daß in der β-Cellulose Schweighausen weniger Oxycellulose als Hemicellulosen nachgewiesen wurde, liegt daran, daß dieser Sulfitzellstoff besonders reich an letzteren ist.

Die ursprüngliche Annahme, daß die β-Cellulose nur aus Oxycellulose und anderen ähnlichen Abbauprodukten der Cellulose bestehe, die γ-Cellulose dagegen lediglich ein Gemisch verschiedener Hemicellulosen darstelle, kann nach diesen Untersuchungen nicht aufrecht erhalten werden.

2. Behandlung der alkalilöslichen Substanzen mit verdünnter Salzsäure und Untersuchung der entstandenen Zucker, sowie Bestimmung des Xylangehaltes.

Die Untersuchung des mit 17 prozent. Natronlauge gewonnenen Auszuges bildete den Hauptgegenstand dieser Arbeit. Nachdem festgestellt war, daß in der β- und γ-Cellulose Gemische derselben Körper, aber in verschiedenem Mengenverhältnis vorliegen, mußte nach einer anderen Methode gesucht werden, die Hemicellulosen von der Oxycellulose und den anderen Celluloseabbauprodukten zu trennen. Der Weg hierzu war durch die leichtere Hydrolysierbarkeit der Hemicellulosen gegenüber den letztgenannten Substanzen gegeben. Es mußte also versucht werden, die Hemicellulosen mit stark verdünnten Säuren zu verzuckern, ohne die Oxycellulose und nach Möglichkeit auch die anderen Celluloseabkömmlinge zu verändern, dann die aus den Hemicellulosen entstandenen Zucker ihrer Natur und, soweit sich dies durchführen ließ, auch annähernd ihrer Menge nach zu bestimmen, und des weiteren auch die Natur der Oxycellulose und der sonstigen Celluloseabbauprodukte aufzuklären.

Zum qualitativen Nachweis der den Hemicellulosen zugrunde liegenden Zucker wurde der alkalische Auszug des Zellstoffes mit Salzsäure neutralisiert und mit einem Überschuß an Säure am Rückflußkühler im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Daß unter den Hemicellulosen wenigstens eine Xylose bildende, nämlich das Xylan, vorhanden sein mußte, stand von vornherein fest, da ja Holzzellstoff stets in mehr oder minder reichlicher Menge bei der Destillation mit Salzsäure (1,06) Furfurol abspaltet, und andererseits Xylose bei der Verzuckerung des „Holzgummis" von Holzzellstoffen schon nachgewiesen war. Ferner konnte man in den verzuckerten Produkten Glucose als Spaltungsprodukt von Glucosereste enthaltenden Hemicellulosen und als Abbauprodukt von Hydrocellulose sowie auch Oxycellulose und dextrinartigen Substanzen erwarten. Außerdem konnte noch mit dem Vorhandensein anderer Hexosen, wie Mannose, Galaktose und Lävulose, gerechnet werden, die bereits in den Sulfitablaugen nachgewiesen worden sind.[1])

Von diesen wurde die Glucose durch das Phenylosazon, Schmp. 205°, und die Mannose durch das Bromphenylhydrazon, Schmp. 208—210°, und durch das Phenylhydrazon, Schmp. 195°, nachgewiesen. Galaktose, deren Nachweis im wäßrigen Extrakt des Holzes von Klason[2]), in den Sulfitlaugen des Holzes von Lindsey und Tollens[3]) u. a. erbracht worden ist, wurde in den verzuckerten Hemicellulosen des Zellstoffes nicht gefunden. Sowohl bei der Oxydation der alkalilöslichen Produkte, als auch des aus diesen durch Hydrolyse erhaltenen Zuckergemisches mit Salpetersäure wurde Schleimsäure nicht erhalten. Auch Lävulose, die von Krause[4]) in der Sulfitlauge und von W. Koch (vgl. Anm. 2 S. 228) in dem wäßrigen Auszug von Tannenholzlignocellulose gefunden worden ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

[1]) E. Hägglund, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes (Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1915) S. 36 ff.

[2]) P. Klason, Beiträge zur chemischen Zusammensetzung des Fichtenholzes 1911, S. 33 u. 36.

[3]) J. B. Lindsey u. B. Tollens, Über Holz-Sulfitflüssigkeit und Lignin. Ann. Chem. 267, 341 ff. (1892).

[4]) Krause, Beiträge zur Chemie der Sulfitcelluloseablauge. Chem. Industrie 29, 217 (1906).

Mannose ist übrigens auch schon im Jahre 1891 von Lindsey und Tollens (a. a. O.) in den Sulfitlaugen festgestellt worden. Im Holz selbst wurde sie von K. Fromherz[1]), Koch[2]), Klason (a. a. O.), J. König und E. Becker[3]), Hägglund[4]) u. a. nachgewiesen. Fromherz erhielt Mannose beim Erhitzen von Lignocellulose aus Aspenholz mit Wasser auf 150°, Koch in analoger Weise aus Tannenholzlignocellulose.

Es kann danach als feststehend angesehen werden, daß an dem Aufbau der Hemicellulosen des Holzzellstoffes in erster Linie Xylose und Mannose, und dann auch Glucose (wenn diese nicht nur aus den Abbauprodukten der Cellulose stammt) beteiligt sind. Ob Galaktose und Lävulose hierbei auch in Frage kommen, hat von uns noch nicht sicher entschieden werden können, vorderhand sind sie nicht aufgefunden worden.

Quantitative Bestimmung der Zucker.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Zucker ist mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, da einerseits die Zucker durch das längere Kochen bei der Hydrolyse der Hemicellulosen zum Teil wieder zerstört werden können, und andererseits die Fällung nur weniger Zucker, besonders aus Gemengen, quantitativ oder annähernd quantitativ vor sich geht. Obschon die aus den Zuckern mittels Phenylhydrazin oder dessen Abkömmlingen erhältlichen Hydrazone und Osazone ausgezeichnete Dienste bei der Erkennung und Identifizierung der Zucker leisten können, eignen sie sich doch nur in wenigen Fällen zu ihrer quantitativen Bestimmung. Zu diesen wenigen Ausnahmen gehört die Mannose, sie läßt sich leicht unter Beobachtung der zweckmäßigsten Arbeitsbedingungen quantitativ aus ihren Lösungen und aus Lösungen von Zuckergemischen

---

[1]) K. Fromherz, Über die Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Lignocellulose nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurols. Inaugural-Dissertation, Freiburg i/Br. 1906, S. 29.

[2]) W. Koch, Über das Verhalten von Lignocellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck. Inaugural-Dissertation, Freiburg i/Br. 1909, S. 27.

[3]) J. König u. E. Becker, Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung S. 13ff.

[4]) E. Hägglund, Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Biochem. Zeitschr. 70, 416 (1915).

als Phenyl-[1]) und als Bromphenylhydrazon[2]) abscheiden und infolge der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in den üblichen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, leicht von den anderen mitausgeschiedenen Hydrazonen und dergl. trennen. Xylose und Glucose lassen sich bekanntlich weder als Hydrazone, noch als Osazone quantitativ aus ihren Lösungen abscheiden.

Um die Mannose restlos zu erfassen, muß die Hemicellulose einerseits mit möglichst gelinden Mitteln hydrolysiert werden, so daß kein Zucker zerstört wird, andererseits muß die Hydrolyse aber auch vollkommen zu Ende geführt werden, d. h. die Kochdauer muß bei geigneter Säurekonzentration richtig gewählt sein.

Die Beständigkeit der Mannose beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ist, wenn es sich um reine Lösungen handelt, immerhin recht groß; eine etwa 0,5 prozent. Mannoselösung ergab:

Prozentgehalt der Salzsäure	Verbrauch von	
	ccm Fehlingscher Lösung vor dem Kochen für 100 ccm Zuckerlösung	ccm Fehlingscher Lösung nach 5 stündigem Kochen im Wasserbad am Rückflußkühler
4	113	112
5	112	107

Zur Feststellung der geeignetsten Bedingungen wurden folgende Versuche angestellt:

15 g lufttrockener Zellstoff Waldhof wurden mit 150 ccm 17 prozent. Natronlauge unter öfterem Durchkneten $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, dann wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, gut durchgemischt und abgesaugt. Von dem Filtrat wurden 200 ccm (= 10 g Zellstoff) mit 300 ccm 95 prozentigem Alkohol gefällt, mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert und eine Spur angesäuert. Der Niederschlag (Celluloseabbauprodukte + Hemicellulosen) wurde abfiltriert, mit 80 prozent. Alkohol gewaschen, quantitativ in einen 300 ccm-Kolben gebracht und

[1]) Bourquelot u. Herissey, Compt. rend. **129**, 339 (1899).
[2]) Naumann u. Kölle, Z. f. physiol. Chem. **29**, 429.

mit wechselnden Mengen 10 prozent. Salzsäure und Wasser versetzt, so daß die Lösungen 3—5% Salzsäure enthielten, z. B.:

30 ccm 10 prozent. Salzsäure + 70 ccm Wasser = 3%
40 „ 10 „ „ + 60 „ „ = 4 „
50 „ 10 „ „ + 50 „ „ = 5 „ .

Hierauf wurde im Wasserbade am Rückflußkühler mehrere Stunden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wurde alsdann ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, eine Spur sauer gemacht und im Wasserbade auf 100 ccm eingedampft.

Nach dem Einengen der Lösungen wurde zu jedem Ansatz nach Hinzufügen von etwas Natriumacetat eine Auflösung von 2 g Bromphenylhydrazin[1]) in 3 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser gegeben. Das gebildete Bromphenylhydrazon wurde nach 24 Stunden abfiltriert, der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen, das begleitende Xylosazon durch absoluten Alkohol in Lösung gebracht und der Rückstand alsdann getrocknet und gewogen.

Hierbei wurden die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse erhalten:

Tabelle 6.

Feststellung der geeignetsten Salzsäurekonzentration und Kochdauer bei der Hydrolyse für die Mannosebestimmung.

Nr. des Versuchs	ccm 10 prozent. Salzsäure	ccm Wasser	Kochdauer Stunden	g Bromphenylhydrazon	% Mannose
			3 prozent. Salzsäure		
1	30	70	3	0,5518 0,5496	3,1 3,1
2	30	70	4	0,6216 0,6202	3,5 3,5
3	30	70	5	0,6292 0,6308	3,5 3,5

[1]) Das zur Fällung benutzte Bromphenylhydrazin wurde durch Auflösen in schwacher warmer Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt; es löst sich dann bedeutend leichter als das krystallisierte Produkt.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr. des Versuchs	ccm 10 prozent. Salzsäure	ccm Wasser	Kochdauer Stunden	g Bromphenyl-hydrazon	% Mannose
			4 prozent. Salzsäure		
4	40	60	2	0,5856 0,5844	3,3 3,3
5	40	60	3	0,5966 0,5880	3,3 3,3
6	40	60	4	0,6218 0,6228	3,5 3,5
7	40	60	5	0,6322 0,6330	3,5 3,5
			5 prozent. Salzsäure		
8	50	50	1	0,5494 0,5300	3,1 3,0
9	50	50	2	0,5772 0,5810	3,2 3,2
10	50	50	3	0,6476 0,6094	3,6 3,4
11	50	50	5	0,6335 0,6286	3,5 3,5

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß der Höchstwert für den Mannosegehalt bereits bei fünfstündiger Kochdauer mit einer 4 prozent. Salzsäurelösung erhalten wird.

Schon vorher war festgestellt worden, daß Bromphenylhydrazin sich noch besser als Phenylhydrazin zur Fällung der Mannose eignet. Unter sonst gleichen Bedingungen wurden zwei Proben von je 400 ccm desselben alkalischen Auszuges eines Waldhofer Zellstoffes hydrolysiert, die Lösungen je in zwei gleiche Teile geteilt und einmal mit Natriumacetat und Phenylhydrazinchlorhydrat, das andere Mal mit Bromphenylhydrazin und Eisessig versetzt. Hierbei hat sich folgendes ergeben (Tabelle 7).

Die Fällung mit Bromphenylhydrazin erfolgt unter den beschriebenen Versuchsbedingungen leichter und vollständiger als mit Phenylhydrazin.

Tabelle 7.

Fällung von Mannose mit Phenylhydrazin und Bromphenylhydrazin.

Nr. des Versuchs	ccm Wasser	ccm 10 prozent. Salzsäure	Gehalt der Lösung an Salzsäure %	Phenylhydrazon g	% Mannose	Bromphenylhydrazon g	% Mannose
1	180	20	1	—	—	0,2334	1,3
	90	10				0,2610	1,5
2	80	20	2	—	—	0,2733	1,5
						0,2422	1,4
3	70	30	3	0,1974	1,4	0,3706	2,0
						0,3602	2,0
4	60	40	4	0,2388	1,7	0,3930	2,2

Ferner war durch ähnliche Versuche ermittelt worden, daß die günstigste Konzentration der Zuckerlösung für die Bromphenylhydrazinfällung bei Anwendung von 2 g Bromphenylhydrazin + 3 ccm Eisessig, gelöst in 30 ccm Wasser, erreicht wird, wenn die Zuckerlösung auf ein Volumen von 100 ccm eingedampft wird. Noch günstiger würde zwar eine noch größere Konzentration der Zuckerlösung sein, es ist indes zu befürchten, daß dann das Natriumchlorid das überschüssige Bromphenylhydrazinchlorhydrat ausfällt. Bei Verwendung von Bleicarbonat statt Natronlauge zur Neutralisation der Salzsäure, Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten Bleichlorids durch Eindampfen, Ausfällen des noch gelösten Bleichlorids durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen des letzteren waren die Ausbeuten an Mannose-Bromphenylhydrazon nicht günstiger.

Da die Extraktion, Fällung und Filtration der alkalilöslichen Produkte und ihre nachfolgende Hydrolyse immerhin etwas zeitraubend sind, wurde versucht, die Bestimmung der in dem Zellstoff enthaltenen Mannose auf einfacherem Wege, und zwar durch direkte Hydrolyse des Zellstoffes, zu bewirken. Zu diesem Zweck wurden je 15 g Zellstoff Waldhof (des gleichen Materials wie in Tabelle 7) mit der in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge Wasser und Salzsäure

5 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und in 200 ccm des Filtrats (= 10 g Zellstoff) nach dem Neutralisieren die Mannose, wie vorstehend beschrieben, bestimmt. Die hierbei erhaltenen Werte sind im Vergleich mit den entsprechenden Werten aus Tabelle 6 in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellt worden.

Tabelle 8.

Bromphenylhydrazonfällung der Mannose bei direkter Hydrolyse des Zellstoffes und bei Hydrolyse des Auszuges mit 17prozent. Natronlauge.

Nr. des Versuchs	Kochdauer Stunden	ccm Wasser	ccm 10 prozent. Salzsäure	Salzsäuregehalt der Lösung	g Bromphenylhydrazon aus 10 g Zellstoff	% Mannose	g Bromphenylhydrazon aus dem alkalischen Auszug von 10 g Zellstoff	% Mannose
1	5	210	90	3	0,3610	2,0	0,6292	3,5
					0,3624	2,0	0,6308	3,5
2	5	180	120	4	0,4130	2,3	0,6322	3,5
					0,4286	2,4	0,6330	3,5
3	5	150	150	5	0,5597	3,2	0,6335	3,5
					0,5389	3,0	0,6286	3,5

Bei direkter Hydrolyse ist also durchschnittlich weniger Mannose erhalten worden, was seine Erklärung in der schweren Angreifbarkeit der vorher nicht gelösten Hemicellulosen findet.[1]) Um nachzuweisen, daß in dem nicht hydrolysierten Rückstand der Cellulose noch Mannose enthalten war, wurde der Rückstand aus Versuch 3 mit 17 prozent. Natronlauge ausgezogen und in dem 10 g Zellstoff entsprechenden Anteil des Auszuges die Mannosebestimmung, wie weiter vorn beschrieben, vorgenommen. Hierbei wurden erhalten 0,2120 g Bromphenylhydrazon, entsprechend 1,18% Mannose, das sind zusammen

[1]) Vgl. hierüber auch die Ausführungen auf S. 223 f. (von E. Schulze u. Ch. Godet) über das Verhalten des in Samenschalen enthaltenen Xylans gegen verdünnte Schwefelsäure und 5 prozent. Natronlauge; vgl. auch S. Iwanow, Journ. f. Landwirtsch. 56, 217 (1908) und F. Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. I, S. 655. Verlag von G. Fischer, Jena 1913.

mit der durch direkte Hydrolyse bestimmten Menge 4,2 % Mannose, also mehr als bei der Bestimmung mittels des alkalischen Auszuges (3,5 %).

Diese Beobachtung führte zu weiterer Nachprüfung, in welchem Maße die Hemicellulosen bei der Alkalibehandlung aus dem Zellstoff herausgelöst werden.

Hierbei hat sich herausgestellt, daß die einmalige Behandlung des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge diesen an Mannose liefernder Hemicellulose nicht erschöpft, sondern daß erst in dem 3. Auszuge keine Mannose mehr zu finden ist.[1])

30 g Sulfitzellstoff Höcklingsen (Trockengewicht für 10 g = 9,350 g) wurden wie üblich ½ Stunde mit 300 ccm 17 prozentiger Natronlauge behandelt, danach wurde die gleiche Menge Wasser hinzugegeben und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser neutral gewaschen und in derselben Weise einer 2. und 3. Behandlung mit 17 prozent. Natronlauge[2]) unterworfen. Ferner wurde in weiteren Versuchen mit dem sehr mannosereichen Zellstoff Schweighausen die Einwirkungsdauer der Natronlauge verlängert und zum Teil eine größere Menge Natronlauge angewandt. Die Einzelheiten der Versuche gehen aus Tabelle 9 hervor.

Vergleicht man die Versuchsreihe 2 mit der Reihe 1, so hat es den Anschein, daß durch die Verlängerung der Behandlung mit Alkali keine vollständigere Abscheidung der Mannose liefernden Hemicellulose bewirkt wird; ebenso wird, wie der Vergleich der Versuchsreihen 2 und 3 ergibt, durch Anwendung von mehr Natronlauge im Verhältnis zum Zellstoff die Ablösung der Hemicellulosen, insbesondere der Mannose liefernden, nur wenig beschleunigt und nicht vermehrt. Aber auch in diesen Fällen zeigte es sich, daß mindestens eine zweimalige Alkalibehandlung erforderlich ist, um den Zellstoff an Mannose liefernder Hemicellulose zu erschöpfen.

---

[1]) Ob dies auf sämtliche Zellstoffe zutrifft, ist bei diesen Untersuchungen nicht entschieden worden, trotzdem sind die Zellstoffe, wenn ihr Gehalt an Mannose liefernder Hemicellulose bestimmt werden sollte, stets zweimal mit Natronlauge ausgezogen worden (vgl. S. 236).

[2]) Bei späteren Versuchen ist der Zellstoff nach dem Neutralwaschen noch mit Essigsäure behandelt und dann wieder neutral gewaschen worden, vgl. S. 236.

Tabelle 9.

Wiederholte und verschieden lange Behandlung von Zellstoff mit 17prozent. Natronlauge, auch in größerer Menge wie üblich.

Nr. der Versuchsreihe	Verhältnis von Zellstoff zu Lauge	Nr. des Auszuges	ccm alkal. Auszug zur Fällung der alkalilöslich. Produkte	Alkalilösliche Produkte		ccm alkal. Auszug zur Mannosebestimmung	Mannosebromphenylhydrazon	% Mannose auf Cellulose	Gehalt der alkalilöslich. Produkte an Mannose
				g	% vom Zellstoff		g		%
	Angewandter Zellstoff: Sulfitzellstoff Höcklingsen. Einwirkungsdauer je 30 Minuten.								
1	1 : 10	1. Auszug	50	0,2614 0,2586	11,16 11,10	200	0,5736 0,6038	3,20 3,35	28,3 29,6
	desgl.	2. Auszug	100	0,0668 0,0718	1,43 1,53	400	0,0904 0,1028	0,50 0,55	33,8 37,2
	desgl.	3. Auszug	100	0,0278 0,0258	0,59 0,55	400	0	0	0
	Angewandter Zellstoff: Sulfitzellstoff Schweighausen. Einwirkungsdauer je 60 Minuten.								
2	desgl.	1. Auszug	50	0,3496 0,3620	14,82 15,35	200	0,7844 0,8116	4,30 4,44	29,0 28,9
	desgl.	2. Auszug	100	0,1130 0,1086	2,40 2,30	400	0,2420 0,2426	0,66 0,66	27,6 28,8
3	1 : 20	1. Auszug	100	0,3420 0,3364	14,56 14,30	400	0,8104 0,8210	4,43 4,50	30,6 31,4
	1 : 20	2. Auszug	100	0,0836 0,0850	1,78 1,81	400	0,1168 0,1100	0,32 0,30	18,0 16,7

Für die praktische Anwendung sind wir aus diesen Untersuchungen zu folgender Analysenvorschrift für die Bestimmung der Mannose im Zellstoff gekommen:

Mannose- bzw. Mannanbestimmung.

15 g Zellstoff werden mit 150 ccm 17 prozent. Natronlauge unter öfterem Durchkneten $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen, mit 150 ccm Wasser versetzt, gut durchgemischt und sogleich abgesaugt. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser neutral gewaschen, mit 5 prozent. Essigsäure digeriert, wiederum mit kaltem und zuletzt mit heißem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und in derselben Weise einer 2. Behandlung unterworfen. Je 200 ccm des 1. und 2. Filtrats (= 10 g Zellstoff) werden vereinigt und mit 600 ccm 95 prozent. Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit wird mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig neutralisiert und danach schwach angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 80 prozent. Alkohol gewaschen und quantitativ in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben gebracht. Nach Hinzufügen von 40 ccm Salzsäure von 10% und 60 ccm Wasser wird 5 Stunden am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Von der ungelöst bleibenden Oxycellulose wird abfiltriert, danach wird mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, mit einer Spur Salzsäure angesäuert und die Zuckerlösung auf dem Wasserbade bis auf 75—100 ccm eingedampft.

Zu dem Konzentrat wird etwas Natriumacetat gegeben, worauf eine mit 90 prozent. Essigsäure angesäuerte Lösung von 2 g Bromphenylhydrazin in 20 ccm heißem Wasser zugefügt wird. Das gebildete p-Bromphenylhydrazon der Mannose wird nach 24 Stunden auf einem gewogenen Goochtiegel abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und das begleitende Xylosazon und andere Verunreinigungen mit absolutem Alkohol herausgewaschen, der Rückstand wird im Dampftrockenschrank getrocknet und dann nach dem Erkalten gewogen.

Beträgt das Trockengewicht des angewandten Zellstoffes x Gramm und werden h Gramm Bromphenylhydrazon gefunden, so enthält der Zellstoff:

$$\frac{h \cdot 180 \cdot 100}{349 \cdot x}\ \% \text{ Mannose},$$

$$\frac{h \cdot 162 \cdot 100}{349 \cdot x}\ \% \text{ Mannan}.$$

Die Vorschrift hat sich im allgemeinen bewährt. In derselben ist auch eine Formel für die Berechnung als Mannan (Paramannan) gegeben. Hiermit soll indes nicht zum Ausdruck kommen, daß wir die Ansicht vertreten, daß der bei der Hydrolyse Mannose liefernde Anteil der Hemicellulosen als Mannan in letzterem enthalten ist. Die leichte Abspaltbarkeit eines Teiles des Mannanbildners aus dem Zellstoff mit 5 prozent. Natronlauge (vgl. Tabelle 5, Nr. 2) spricht allerdings dafür, daß dieser Teil sich ähnlich wie das Xylan als Mannan (Paramannan) in loser Bindung mit der Cellulose befindet, während der andere Teil, ähnlich wie der durch Alkali sehr schwer aus der Cellulose abspaltbare, Furfurol gebende Anteil, auch fester mit dieser verbunden ist. Ob es sich bei der Mannose liefernden Hemicellulose um eine reine Mannoso-Hemicellulose (Mannan) handelt, oder z. B. um eine Glucoso-Mannoso- oder Xyloso-Mannoso-Hemicellulose, in der also mit der Mannose auch noch andere Hexosen oder Pentosen zu einem Anhydrid verbunden sind[1]), muß dahingestellt bleiben. Ebenso kann die Frage, wie der durch Alkali aus dem Zellstoff schwerer abspaltbare, Mannose liefernde Anteil mit der Cellulose verbunden ist, vorderhand nicht beantwortet werden.

Bei der Untersuchung von acht Zellstoffen, die zu einem großen vergleichenden Nitrierversuch seinerzeit herangezogen worden sind, wurden nach der vorstehend beschriebenen Methode die in Tabelle 10, S. 238, zusammengestellten Werte für den Mannose- und Mannangehalt (und für den Xylangehalt) gefunden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Mannose- bzw. Mannangehalt am höchsten bei den Ritter-Kellner-Zellstoffen, besonders Nr. 2 und 4, liegt. Diese drei Zellstoffe besitzen auch einen hohen γ-Cellulosegehalt. Berücksichtigt man, daß das durch Natronlauge in Lösung gebrachte Mannan in der Hauptmenge sich in der γ-Cellulose vorfindet, so läßt sich

[1]) B. Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate 1914, S. 563.

Tabelle 10.

Mannose-, Mannan- und Xylangehalt von acht verschiedenen Zellstoffen.

	Mannose (als Bromphenylhydrazon) %	Mannan (berechnet aus der Mannose) %	Xylan (berechnet aus dem Furfurol) %	Bemerkungen
1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Trick in Kehl	0,69	0,62	3,94	Für das Mannan ist die Formel $C_6H_{10}O_5$, also $C_6H_{12}O_6 - 1H_2O$ zugrunde gelegt
2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Waldhof	4,64	4,18	4,60	
3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabr. Feldmühle in Cosel	1,74	1,57	2,24	
4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Sundern	3,57	3,21	4,34	
5. Natronzellstoff der Fabrik Stahlhammer	1,21	1,09	6,38	
6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Aschaffenburg . .	2,64	2,38	4,05	
7. Wie vor., aber nach dem Verfahren von Opfermann entgummiert	Spuren	—	2,33	
8. Mit Alkali nachbehandelter Zellstoff aus der Celluloidfabrik Eilenburg . .	Spuren	—	2,86	

der erhöhte γ-Cellulosegehalt bei den Ritter-Kellner-Zellstoffen zwanglos erklären. In den beiden zur Beseitigung des Holzgummis usw. mit Alkali nachbehandelten Stoffen (Nr. 7 und 8) wurden nur Spuren von Mannan gefunden, während Xylose gebende Bestandteile noch in Mengen von 2—3 % (auf Xylose berechnet) darin enthalten waren, woraus zu schließen ist, daß das Mannan bzw. die Mannose liefernden Bestandteile des Zellstoffes bei der Behandlung mit Alkali leichter fort-

zuschaffen sind, als das Xylan bzw. die Xylose gebenden Anteile.

Es ist bemerkenswert, daß das bis dahin im Zellstoff nicht festgestellte „Mannan" bzw. die einen Mannosekomplex enthaltende Hemicellulose in recht erheblichen Mengen in diesem vorkommen kann (gefunden wurde über 4%). Daß es gerade in den Ritter-Kellner-Stoffen in größeren Mengen gefunden wurde, deutet darauf hin, daß die kürzere (wenn auch intensivere) Kochung mit Sulfitlauge bei diesem Verfahren nicht genügt, um das Mannan bzw. die Mannose liefernden Komplexe in dem gleichen Maße, wie beim Mitscherlichprozeß von der Cellulose abzuspalten und in lösliche Verbindungen (Zucker) überzuführen.

Quantitative Bestimmung der Xylose bzw. des Xylans (Furfuroldestillation).

Für die quantitative Bestimmung der Xylose ist bisher keine bessere Methode bekannt geworden, als die sogen. Furfuroldestillation, die darauf beruht, daß Pentosen (und Pentosane) bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern. Die Reaktion verläuft nicht ganz quantitativ; es ist daher unbedingt erforderlich, stets gleichmäßig zu arbeiten, um vergleichbare Resultate zu erhalten. In dieser Beziehung läßt die von Tollens[1]) angegebene Methode in der von König[2]) beschriebenen Form noch zu wünschen übrig. Insbesondere weist das Rosemetallbad den Mangel auf, daß damit schwer eine konstante Temperatur zu erhalten ist; das Cellulosematerial wird infolgedessen leicht überhitzt, was zu stark beschleunigter Destillation und damit zu Verlusten führt. Der Verschluß des Destillationskolbens mittels Gummistopfens ist unzweckmäßig. Der Stopfen muß zwei ziemlich weite Bohrungen erhalten, ein luftdichter Schluß ist daher nur bei sehr gutem, weichem Gummimaterial zu erreichen, außerdem werden die teuren — im Kriege und auch jetzt noch ganz besonders kostspieligen — Gummistopfen durch die Salzsäuredämpfe sehr

[1]) B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1914, S. 135 ff.

[2]) König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 4. Auflage (1911), S. 256 ff.

schnell angegriffen und unbrauchbar. Hierbei liegt die Gefahr des Undichtwerdens der Kolben und des Entweichens von Furfuroldämpfen vor. Der Zellstoff spritzt außerdem im Destillationskolben heftig umher und wird leicht im Kolben hochgeschleudert. Der Zellstoff mußte dann durch Umschwenken des Kolbens von den Wandungen abgespült werden, was aber oft nur unvollkommen gelang. Alle diese Mängel sind beseitigt bei dem von dem einen von uns konstruierten neuen Apparat für die Furfuroldestillation [1]) (vgl. Fig. 1), mittels dessen die Bestimmung wie folgt ausgeführt wird:

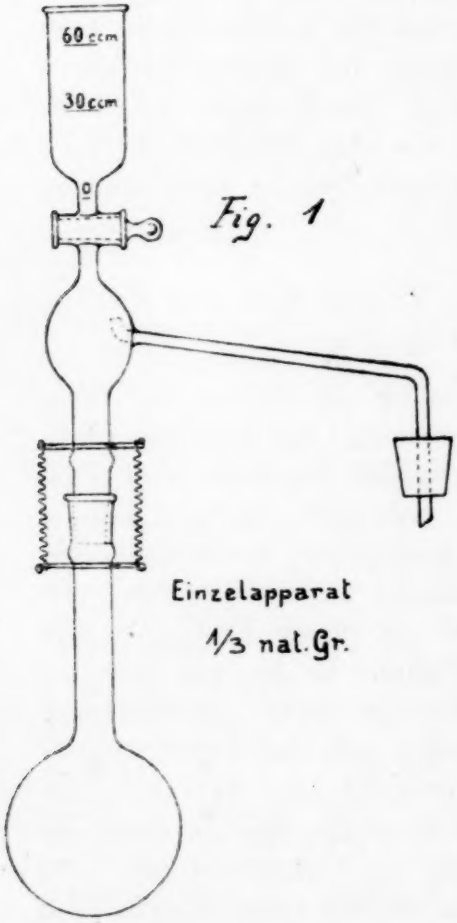


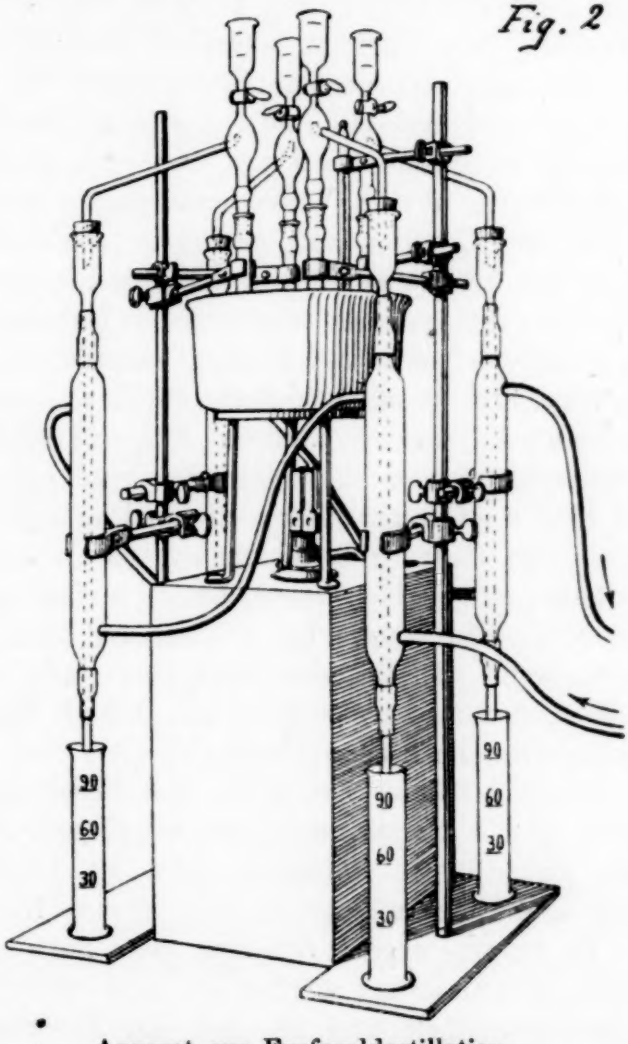
Fig. 1

Ein 300 ccm-Rundkolben von 80 cm Durchmesser mit 11 cm langem, 20 mm weitem Halse ist durch einen sorgfältig ausgeführten Schliff mit einem Destillationsaufsatz verbunden. Rundkolben und Aufsatz können, wenn erforderlich, durch ein Spiralfedernpaar zusammengehalten werden. An dem Destillationsaufsatz ist oben ein durch einen Hahn verschließbarer, mit Marken 0, 30 und 60 ccm versehener Zulauftrichter angeschmolzen. Seitlich ist in die Wandung des in diesem Teile stark ausgebauchten Aufsatzes ein Ableitungsrohr zum Kühler eingeschmolzen, das zur Vermeidung des Hineinspritzens von Teilen des Kolbeninhalts im Innern des Aufsatzes nach oben umgebogen ist. Die Form des Aufsatzes unterhalb des Hahnes ist schlank und ohne scharfe Kante — ähnlich wie der untere Teil eines Tropftrichters — gewählt; hierdurch wird erreicht, daß die

[1]) Der Furfuroldestillationsapparat nach Pleus wird von der Firma Bleckmann & Burger, Berlin, Auguststr. 3a, vorschriftsmäßig geliefert.

nachzulassende Flüssigkeit an den Wandungen des Aufsatzes entlang läuft und so den Aufsatz, in den leicht Zellstoff heraufspritzt, ausspült, ohne daß von der Flüssigkeit etwas in die Öffnung des Ableitungsrohres tropft oder fließt.

Fig. 2



Apparat zur Furfuroldestillation.

Das zunächst in einer Länge von 15 cm schräg abwärts verlaufende und dann parallel zur Achse des Aufsatzes nach unten umgebogene Ableitungsrohr führt in einen senkrecht stehenden Liebigkühler. Es ist mit demselben durch einen Gummistopfen verbunden. Zum Auffangen des Destillats dient ein mit 30, 60 und 90 cm-Marken versehener Meßzylinder. Vier Apparate können gleichzeitig bedient werden (vgl. Fig. 2)

Die Erhitzung der Kolben erfolgt gemeinsam durch eine in einem emaillierten Topf (von 13 cm Höhe und 24 cm äußerem Durchmesser) enthaltene Chlorcalciumlösung (100 Teile Wasser und 140 Teile wasserfreies $CaCl_2$), deren Oberfläche zur Einschränkung der Verdunstung des Wassers mit einer dünnen Schicht Vaseline (oder Paraffin, Paraffinöl) bedeckt ist.

Außerdem sind erforderlich Bechergläser von 500 ccm, Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 und eine Lösung von 6 g Phloroglucin (Merck) in 1 Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,06.

Bei Benutzung dieser Versuchsanordnung hat sich die folgende Art der Untersuchung bewährt: Der Destillationskolben wird mit 5 g des zu prüfenden Zellstoffes, bei furfuroidreichen Stoffen entsprechend weniger, in lufttrockenem Zustande und fein zerflückt, und danach mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 beschickt. Dann wird er, nachdem der Destillationsaufsatz eingesetzt und mit dem senkrecht stehenden Kühler verbunden worden ist, in das schon vorher geschmolzene und zum Sieden erhitzte Chlorcalciumbad eingebracht. Die Temperatur des Bades soll ziemlich genau 140° betragen, steigt sie höher, so wird sie durch Zusatz einiger ccm Wasser richtig gestellt. Ein Zusatz von Wasser ist indes nur selten erforderlich, wenn die Flamme unter dem Bade richtig eingestellt ist. Dabei ist aber zu beachten, daß die Chlorcalciummischung dauernd im Sieden bleibt.

Bei richtig geleiteter Erhitzung destillieren in je 10 Minuten etwa 30 ccm Salzsäure in die vorgelegten Meßzylinder über, die abdestillierte Salzsäure wird im Destillierkolben regelmäßig durch Zulaufenlassen von 30 ccm frischer Säure ergänzt. Im ganzen werden 300 ccm (oder auch etwas mehr) abdestilliert. Die Destillate werden in einem 500 ccm fassenden Becherglase gesammelt und 100 ccm der Phloroglucinlösung zugesetzt. Danach wird umgerührt und zum Absitzen des sich allmählich bildenden Phloroglucinniederschlages 16—20 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann durch einen Goochtiegel abfiltriert und mit 100 ccm Wasser nachgewaschen, darauf 3 Stunden bei 100° getrocknet und nach dem Erkaltenlassen im Exsiccator gewogen. Da der Niederschlag sehr hygroskopisch ist, erfolgt das Wägen in einem (gleichzeitig mitgetrockneten) geschlossenen Wägeglase.

Zur Feststellung des Trockengewichtes des Zellstoffes werden 10 g in einem verschließbaren flachen Wägeglase bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; hierzu sind meist 5 Stunden ausreichend.

Die Berechnung des Furfurols bzw. Xylans geschieht nach J. König (Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe) wie folgt:

$$\% \text{ Furfurol} = \frac{(a + 0{,}0052) \cdot 0{,}5175 \cdot 100}{g},$$

$$\% \text{ Xylan} = \frac{(a + 0{,}0052) \cdot 0{,}8055 \cdot 100}{g},$$

wobei a die gewogene Menge Phloroglucid, g das Trockengewicht des angewandten Zellstoffes bedeutet.

Als Prüfstein für die Brauchbarkeit der Methode bei der Bestimmung des Xylans diente die Furfuroldestillation von gereinigtem Buchenholzgummi. Für diesen wurden wiederholt ca. 57 % Furfurol, entsprechend 103 % Xylose oder 95 % Xylan ermittelt.

Für die quantitative Bestimmung des sogen. „Holzgummis" ist die Methode, wie sie vor vielen Jahren im Militärversuchsamt ausgearbeitet und von K. Piest in seinem Buche „Die Cellulose" S. 122 beschrieben worden ist, benutzt worden.

Bei der Untersuchung der schon einmal genannten acht Zellstoffe auf Furfurol (Xylan) und Holzgummi wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 11.

Furfurol-, Xylan- und „Holzgummi"-Gehalt von acht verschiedenen Zellstoffen.

	% Furfurol	% Xylan (aus dem Furfurolgehalt berechnet)	% Holzgummi
1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Trick in Kehl	2,54	3,94	6,25
2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Waldhof	2,95	4,60	4,81
3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Feldmühle in Cosel	1,44	2,24	4,83

Tabelle 11 (Fortsetzung).

	% Furfurol	% Xylan (aus dem Furfurolgehalt berechnet)	% Holzgummi
4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Sundern	2,79	4,34	4,54
5. Natronzellstoff der Fabrik Stahlhammer	4,10	6,38	5,61
6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Aschaffenburg	2,80	4,05	4,60
7. Wie vor., aber nach dem Verfahren von Opfermann entgummiert.	1,49	2,33	0,76
8. Mit Alkali nachbehandelter Zellstoff aus der Celluloidfabrik Eilenburg	1,92	2,86	1,63

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß eine regelmäßige Übereinstimmung unter den Werten für den Xylan- und den „Holzgummi"-Gehalt nicht vorhanden ist; wo dies annähernd der Fall ist, ist die Übereinstimmung nur eine zufällige.

Wie schon S. 223f. erwähnt, ist es nicht sicher, daß wirklich alle Furfurol bzw. Xylose bildende Substanz als Xylan im Zellstoff vorhanden sein muß. Diese Ansicht findet eine Stütze auch in dem Untersuchungsergebnis für den entgummierten Sulfitzellstoff Nr. 7. Bei der Entgummierung ist (gegenüber 6) sicher ein Teil des Xylose liefernden Bestandteiles durch Alkali abgelöst worden, aber noch weit über die Hälfte ist im Zellstoff geblieben und wird von der üblichen Holzgummibestimmung nicht erfaßt.

Daß die Übereinstimmung einzelner Werte für das aus dem Furfurolgehalt berechnete Xylan und den mit 5 prozent. Natronlauge ausgezogenen „Holzgummi" nur eine scheinbare sein kann, geht aus Untersuchungen hervor, die mit verschiedenen „Holzgummi"-Sorten angestellt wurden, und deren Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle 12 zusammengestellt worden sind.

Tabelle 12.

Furfurolgehalt und daraus berechneter Xylose- und Xylangehalt des sogenannten „Holzgummis“ aus verschiedenen Baumwollen und Zellstoffen, sowie von Buchenholzgummi.

Es ergab „Holzgummi“ aus	% Furfurol	entsprechend [1]) % Xylose	% Xylan
a) Baumwollen:			
1. Stark gebleichte Baumwolle Krull	etwa 2	3,6	3,3
2. Angeblich wie gewöhnlich behandelte Nitrierbaumwolle von Krull	„ 5	9	8
3. Lumpennitrierbaumwolle . .	„ 10	18	17
4. Linters-Nitrierbaumwolle, aus Abnahmeuntersuchungen der Pulverfabrik Spandau stammend	„ 26	47	43
5. Musternitrierbaumwolle Temming	„ 41	74	68
6. Musternitrierbaumwolle Krull	„ 44	80	73
b) Holzzellstoffen:			
1. Ungebleichter Natronzellstoff Altdamm	„ 46	84	77
2. Gebleichter Natronzellstoff Altdamm	„ 33	60	55
3. Ungebleichter Sulfitzellstoff Aschaffenburg	„ 41	74	68
4. Gebleichter Sulfitzellstoff Aschaffenburg	„ 27	49	45
5. Gebleichter Sulfitzellstoff Schweighausen	„ 31	56	52
6. Gebleichter Sulfitzellstoff Feldmühle	„ 21	38	35
7. Sulfitzellstoff Waldhof III .	„ 54	98	90
c) Buchenholzgummi:			
Präparat vor mehreren Jahren hergestellt	„ 57	103	95

[1]) Auf wasser- und aschefreies Material berechnet.

Die Zusammenstellung zeigt, daß der Xylangehalt des „Holzgummis“ aus den verschiedenen (gebleichten und ungebleichten) Zellstoffen sich in weiten Grenzen bewegt — er schwankt zwischen 35 und 90% —, und daß nur in einem Falle ein nahzu so reines Xylan vorlag (Sulfitzellstoff Waldhof III), wie beim gereinigten „Holzgummi“ aus Buchenholz. Ähnliches gilt bezüglich des „Holzgummis“ aus den verschiedenen Baumwollsorten. Daß der „Holzgummi“ aus den stärker gebleichten Baumwollen nur wenig Xylan enthält, liegt daran, daß bei der Chlorkalkbleiche relativ viel alkalilösliche Oxycellulose entstanden ist, die den Hauptteil des Alkalilöslichen ausmacht.

Daß der Waldhofer Zellstoff ein nahezu reines Xylan bei der „Holzgummi“-Bestimmung (Extraktion mit 5 prozentiger Natronlauge) geliefert hat, beweist übrigens, daß ein Teil der Furfurol liefernden Bestandteile des Zellstoffes tatsächlich in diesem als Xylan enthalten sein muß.

Aus diesen Untersuchungen (Tabelle 12) ist also auch zu schließen, daß eine Übereinstimmung zwischen den Xylan- und „Holzgummi“-Werten nicht oder nur zufällig vorhanden sein kann. So ist dann auch die Übereinstimmung der bezüglichen Werte bei Nr. 2 und 4 der Tabelle 11 nur eine scheinbare, denn der „Holzgummi“ beider Zellstoffe ist kein reines Xylan; wie besondere Versuche dargetan haben, enthält er noch Mannan u. a. (vgl. Tabelle 5).

Der Nachweis für das Vorhandensein der Xylose in den verzuckerten Hemicellulosen und besonders auch in der ververzuckerten γ-Cellulose ist von uns durch die Herstellung der Osazone mittels Phenyl- und Bromphenylhydrazin geführt worden. Das gleiche gilt bezüglich der Glucose. Mittels der Zuckersäurereaktion ist sie gleichfalls bei einem Zellstoff nachgewiesen, bei einem anderen Zellstoff konnte dagegen durch Oxydation des aus den Hemicellulosen erhaltenen Zuckersirups mittels Salpetersäure die Bildung von Zuckersäure als Zeichen des Vorhandenseins von Glucose nicht nachgewiesen werden. Auch die Bildung von Schleimsäure als Zeichen der Gegenwart von Galaktose konnte bei der Oxydation des Sirups mit Salpetersäure nicht festgestellt werden (vgl. S. 227).

Diese Untersuchungen zum Nachweis und zur Trennung

der verschiedenen Zucker und sonstiger bei der Hydrolyse der Hemicellulosen entstandener Produkte (Dextrine u. a.) voneinander sind in neuerer Zeit gleichzeitig mit Untersuchungen zur Charakterisierung der beim Aufschluß des Holzes entstehenden Abbauprodukte der Cellulose von dem einen von uns fortgesetzt worden, über ihr Ergebnis wird in nächster Zeit gesondert berichtet werden.

3. Behandlung der alkalilöslichen Produkte mit verdünnter Salpetersäure zur Bestimmung der Oxycellulose.

Welche Substanzen außer den leicht zu hydrolysierenden Hemicellulosen in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes noch enthalten sein können, ist bereits auf S. 215 und S. 227 kurz angegeben worden. In der Hauptsache wird es sich um Substanzen handeln, die man als Oxycellulosen bezeichnet. Sie sind aus der Cellulose durch Sauerstoffaufnahme entstanden, so daß sie gegenüber dieser einen etwas höheren Sauerstoffgehalt und dementsprechend einen etwas niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt besitzen. Außerdem sind sie in Alkali löslich, und ihre alkalischen Lösungen färben sich beim Erhitzen gelb und schließlich braun; sie reduzieren Fehlingsche Lösung und adsorbieren basische Farbstoffe, wie Methylenblau, stärker als Cellulose. Ob die Oxycellulosen von Hause aus in dem Holze vorhanden sind (vgl. S. 215 Anm. 1), oder ob sie in der Hauptsache beim Aufschluß des Holzes, d. h. bei der Sulfit- und Natronkochung, entstehen, oder bei der Bleiche mittels Chlorkalk, soll hier nicht entschieden werden; zweifellos entstehen sie zum Teil bei dem Kochprozeß, zum Teil bei der Chlorkalkbleiche. Daß sie beim Kochprozeß entstehen, beweist der Umstand, daß der Gehalt des Zellstoffes an alkalilöslichen Produkten je nach dem Kochverfahren beim Aufschließen des Holzes außerordentlich schwankt, wie die nachstehende Tabelle 13 über die Untersuchung der wiederholt erwähnten acht Zellstoffe beweist.

Bei der Betrachtung der Zahlenwerte für den Gehalt an alkalilöslichen Produkten zeigt sich, daß diese je nach der Art der Behandlung des Holzes mit der Kochflüssigkeit außerordentlich schwanken, und daß bei dem Mitscherlich-Verfahren erheblich mehr Alkalilösliches gebildet wird, als bei

Tabelle 13.

Bestimmung der alkalilöslichen Substanzen in acht verschiedenen Zellstoffen durch Behandlung mit 17prozent. Natronlauge.

Art und Herkunft des Zellstoffes	Trocken-substanz %	Alkalilösliche Produkte %
1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Trick in Kehl	92,1	34,9
2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Waldhof	92,3	18,3
3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Feldmühle in Cosel	90,7	27,6
4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Sundern	95,2	16,5
5. Natronzellstoff der Fabrik Stahlhammer	93,4	19,4
6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Aschaffenburg	95,4	16,4
7. Wie vor., aber nach dem Verfahren von Opfermann entgummiert . .	95,8	3,8
8. Mit Alkohol nachbehandelter Sulfitzellstoff aus der Celluloidfabrik Eilenburg	95,4	10

dem Ritter-Kellner-Verfahren. Diese Beobachtung ist nicht nur bei diesen, sondern auch bei verschiedenen anderen Untersuchungen gemacht worden. Vielleicht beruht die Erscheinung darauf, daß beim Ritter-Kellner-Verfahren durch das Einleiten von Dampf in die Kocherlauge die Luft aus den Holzteilchen leichter und schneller vertrieben wird, als beim Mitscherlich-Verfahren, so daß eine Oxydation der Cellulose bei ersterem nicht in dem Umfang wie bei letzterem erfolgen kann, vielleicht ist auch die verschieden lange Kochdauer die Hauptursache des mehr oder weniger hohen Gehaltes an alkalilöslichen Produkten (Oxycellulosen).

Daß die Chlorkalkbleiche zur Bildung von Oxycellulosen beiträgt, bedarf kaum eines Beweises, vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 261 und Tabelle 22.

Da, wie vorher angegeben wurde, die neben den Hemicellulosen in dem „Alkalilöslichen" enthaltenen Substanzen im wesentlichen aus Oxycellulosen bestehen, so ist zunächst versucht worden, eine Bestimmung dieser Abbauprodukte der Cellulose durchzuführen.

Einen Anhalt für den Gehalt des Zellstoffes oder der Baumwolle an Oxycellulose (Bleichgrad) bot bisher nur die Kupferzahl nach Schwalbe[1]). Die Säurezahl nach Vieweg[2]), die gleichfalls zur Bestimmung des Bleichgrades geeignet sein soll, hat sich nach unseren Untersuchungen, wie nach denen von Schwalbe[3]) nicht als brauchbar hierfür erwiesen. Aber auch die Kupferzahl gibt kein genaues Maß für die wirklich vorhandene Oxycellulose, sondern läßt nur empirische Rückschlüsse zu. Eine Methode für die quantitative Bestimmung der Oxycellulose lag noch nicht vor. Durch unsere Untersuchungen haben wir einen Weg zu einer solchen gewiesen.

Zur Feststellung der Eigenschaften der bei der Chlorkalkbleiche entstehenden Oxycellulose wurde diese in folgender Weise als Präparat dargestellt: 1 Teil Cellulose (Baumwolle und Zellstoff) wurde zur Befreiung von Hemicellulosen mit 10 Teilen 17 prozent. Natronlauge $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, danach das Gemisch mit 10 Teilen Wasser versetzt, abgesaugt und die ungelöste Cellulose so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Der Rückstand — α-Cellulose — wurde feucht in die 15—20fache Menge Chlorkalklösung mit $1\,\%$ aktivem Chlor eingetragen. Nach 24 Stunden war in jedem Falle fast die ganze Cellulose in Oxycellulose übergeführt. Es wurde abgesaugt, neutral gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die so erhaltene Oxycellulose ist unlöslich in heißem Wasser, spielend löslich in 17 prozent. Natronlauge.[4]) Die Lösung nimmt alsbald eine hellgelbe Farbe an und wird beim Stehen dunkler. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure die Oxycellulose in weißen Flocken aus. Auf diesem Wege, also

---

[1]) C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 625.
[2]) Vieweg, Z. f. angew. Chem. 22, 1222 (1909).
[3]) C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose 1918, S. 629 f.
[4]) Vgl. auch Nastjukoff, Ber. 34, 719, 3589 (1901).

durch Umlösen, kann auch eine Reinigung der gewonnenen Oxycellulose vorgenommen werden. Längeres Stehen der alkalischen Lösung muß aber vermieden werden, da die Oxycellulose hierdurch verändert wird, jedenfalls läßt sie sich nach längerem Stehen der Lösung nicht mehr quantitativ ausfällen.

Erwähnt sei noch die Beobachtung, daß bei Anwendung von starker Chlorkalklösung eine heftige Reaktion eintrat, und daß das hierbei entstandene Produkt sich aus seiner alkalischen Lösung durch Säure nicht mehr fällen ließ.

Unterwirft man die zuerst beschriebene Oxycellulose der Furfuroldestillation, so erhält man bei Zusatz von Phloroglucin zum sauren, wäßrigen Destillat ein Phloroglucid (wahrscheinlich verunreinigtes Methylfurfurolphloroglucid) von braunschwarzer Farbe, das in kaltem Alkohol von 80% spielend restlos löslich ist. Es unterscheidet sich dadurch scharf von dem Furfurolphloroglucid, das aus den Pentosanen (Xylan, Araban) bzw. den entsprechenden Zuckern (Xylose, Arabinose) erhalten wird, grünlichschwarz ist und nur wenig Alkohollösliches enthält, ebenso von dem Methylfurfurolphloroglucid, das man aus Methylpentosen (wie Rhamnose) erhält, und das zwar ebenfalls in Alkohol restlos löslich, aber bräunlichrot, ähnlich wie Eisenoxydhydrat, gefärbt ist.

Die in den Zellstoffen bzw. der Baumwolle enthaltene Oxycellulose geht bei der Behandlung mit 17 prozent. Natronlauge, worauf in den vorhergehenden Abschnitten dieser Abhandlung wiederholt hingewiesen worden ist, gleichfalls in Lösung und kann im Filtrat durch Ansäuern und Zugabe von Alkohol quantitativ ausgefällt werden. —

Die Bestimmung der Oxycellulose beruht auf der Beseitigung der neben ihr im alkalischen Auszug des Zellstoffes enthaltenen Substanzen, die bereits im Abschnitt 2 dieser Abhandlung besprochen worden sind. Sie bestehen zum größten Teil aus Hemicellulosen, hauptsächlich Xylose und Mannose liefernden, und werden durch Hydrolyse mit stark verdünnter Säure in Zucker übergeführt und hierdurch wasserlöslich gemacht, während die Oxycellulose selbst nicht oder nur wenig angegriffen wird.

Die Bedingungen der zweckmäßigsten Behandlung mit verdünnter Säure wurden in einer längeren Reihe von Ver-

suchen festgestellt. Als Kriterium für die Reinheit der Oxycellulose diente die Furfuroldestillation, welche, wenn die Oxycellulose frei von Xylan bzw. Xylose gebender Hemicellulose ist, nur in kaltem Alkohol leicht lösliches Phloroglucid liefern darf. Auf der anderen Seite darf die Oxycellulose selbst noch nicht angegriffen werden, was daran erkannt wird, daß bei Konzentrationssteigerung der Hydrolysiersäure die erhaltene Menge Oxycellulose nicht abnimmt.

Zunächst wurde versucht, mit verdünnter Salzsäure zum Ziel zu kommen. Es wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

400 g gebleichter Sulfitzellstoff Waldhof P.W. 6 wurden mit 2000 ccm 17 prozent. Natronlauge[1]) $^1/_2$ Stunde stehen gelassen und nach dem Hinzufügen von 2000 ccm Wasser und gutem Durchrühren abgesaugt. Je 150 ccm der alkalischen Filtrate (entsprechend je 15 g Zellstoff bzw. dem jeweiligen Trockengewicht) wurden mit 300 ccm Alkohol unter Zusatz von Eisessig bis zur schwachsauren Reaktion gefällt und der Niederschlag mit Wasser dekantiert. Danach wurde der Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und in einen Kolben gespült, in dem das Gemisch von Oxycellulose (und anderen Celluloseprodukten) und von Hemicellulosen mit der gleichen Menge Salzsäure verschiedener Konzentration drei Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle 14, S. 252, zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß Salzsäure von 4% bei 3 Stunden Kochdauer die Begleitsubstanzen der Oxycellulose zerstört, denn der Rückstand liefert bei der Furfuroldestillation nur ein in kaltem Alkohol (80%) lösliches Phloroglucid. Durch die 5 prozent. Säure wurde die Oxycellulose selbst bereits angegriffen, und es ist anzunehmen, daß dies bei der 4 prozent. Säure auch schon der Fall ist. Die Zahlen für

[1]) Die Notwendigkeit, die 10 fache Menge Natronlauge anzuwenden, war zu der Zeit, als diese Untersuchungen stattfanden, noch nicht erkannt, die hier erfolgte Anwendung der 5 fachen Menge ändert aber an der Gültigkeit der vorliegenden Versuche nichts, da es sich ja lediglich um die Weiterbehandlung der ausgezogenen alkalilöslichen Produkte handelt.

Tabelle 14.

Einwirkung verdünnter Salzsäure verschiedener Konzentration auf die durch 17prozent. Alkali aus gebleichtem Zellstoff Waldhof (P.W. 6) herausgelösten Produkte.

Nr. des Versuchs	g 10 prozent. Salzsäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Säure	Kochdauer Stunden	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Mannose-bromphenyl-hydrazon im Filtrat	Furfurol-phloroglucid im Filtrat	Das Filtrat verbrauchte Fehling-sche Lösung
				g	% vom Zellstoff	ohne Alkohol-behandlung	mit Alkohol-behandlung	g	g	ccm
1	25	0,5	3	0,9900	7,0	0,0258	0,0114	Spur	0,1705	129
				0,9296					0,1682	
2	50	1	3	0,8903	6,3			0,1093	0,1796	225
				0,8756	6,2	0,0302	0,0024	0,1024	0,1606	207
3	100	2	3	0,8720	6,2			0,2266	0,1502	216
				0,8288	5,9	0,0364	0,0064	0,2974	0,1546	240
4	200	4	3	0,7039	5,0			0,2862	0,1400	282
				0,7348	5,2	0,0260	0,0000	0,2864	0,1322	288
5	250	5	3	0,6088	4,3	—	—	0,2616	0,1328	258
				0,6336	4,5			0,2154	0,1336	255

Mannosebromphenylhydrazon und die Kupferzahl erreichen bei 4 prozent. Salzsäure ihr Maximum. Die höchste Furfurolzahl für das Filtrat ergab sich beim 2. Versuch (mit einprozentiger Säure); sie nahm bei Anwendung höherer Säurekonzentration (Versuch 2—5) ab. Hieraus ergibt sich, daß die Furfurol liefernden Hemicellulosen des Alkaliauszuges verhältnismäßig leicht hydrolysiert werden, leichter jedenfalls als die Mannose liefernden, und daß bei Anwendung einer Säurekonzentration, bei der alle Mannose liefernden Gruppen in Mannose übergeführt werden, die Xylose bereits zu einem großen Teil zerstört wird. Bei Anwendung noch höherer Säurekonzentration wird allerdings dann auch schon die Mannose angegriffen (Versuch 5). Daß die Oxycellulose gleichfalls zum Teil bereits hydrolysiert ist, beweist der große Verbrauch der nach dem Kochen entstandenen Flüssigkeit an Fehlingscher Lösung bei gleichzeitiger absoluter Löslichkeit des Phloroglucids aus dem Rückstande.

Zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose in dem alkalischen Auszuge ist demnach die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure kein geeignetes Mittel.

Die Überlegung, daß bei der Behandlung der Cellulose mit Oxydationsmitteln Oxycellulose entsteht und ein schwach oxydierendes Mittel bei der Hydrolyse weniger leicht eine Zerstörung der vorhandenen Oxycellulose herbeiführen würde, führte dazu, verdünnte Salpetersäure an Stelle von Salzsäure zu den Versuchen zu verwenden. Die ersten Versuche mit Salpetersäure, deren Ergebnisse in Tabelle 15, S. 254, zusammengestellt sind, hatten bereits einen besseren Erfolg. Angewandt wurde wiederum der Sulfitzellstoff Waldhof P.W. 6.

Eine 5 prozent. Salpetersäure bringt danach bei dreistündiger Kochdauer unter den gewählten Versuchsbedingungen die Begleitsubstanzen der Oxycellulose völlig in Lösung (Versuch 2), ohne die Oxycellulose merklich zu verändern, was daraus hervorgeht, daß die Steigerung der Konzentration der Hydrolysiersäure bis auf 7% die Ausbeute an Oxycellulose nicht herabgesetzt hat. Die Furfurol liefernde Hemicellulose wird dagegen offenbar fortoxydiert und zum Teil auch die Mannose. Zu diesem Schluß muß man kommen, wenn man die im vor-

Tabelle 15.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure verschiedener Konzentration auf die durch 17prozent. Alkali aus dem Zellstoff Waldhof herausgelösten Produkte.

Nr. des Versuchs	g 10 prozent. Salpetersäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Säure	Kochdauer Stunden	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Mannose-bromphenyl-hydrazon im Filtrat	Furfurol-phloroglucid im Filtrat	Das Filtrat verbrauchte Fehling-Lösung
				g	% vom Zellstoff	ohne Alkohol-behandlung	mit Alkohol-behandlung	g	g	ccm
1	200	4	3	0,7788	5,5	0,0184	0,0018	0,1440		228
				0,7958	5,5			0,1448		210
2	250	5	3	0,6774	4,8	0,0126	0,0000	0,1874	nicht	225
				0,6900	4,9			0,2145	bestimmbar	210
3	300	6	3	0,6684	4,7	0,0124	0,0000	0,1514		210
				0,6712	4,8	0,0140		0,1978		210
4	350	7	3	0,6910	4,9	—	—	—		—
				0,7054	5,0					

liegenden Falle erhaltenen Mannosebromphenylhydrazonwerte mit denen bei der Hydrolyse mittels Salzsäure vergleicht (Tabelle 14), die wesentlich größer sind.

Zur weiteren Bestätigung der gemachten Beobachtungen wurden gleichartige Versuche auch mit Natronzellstoff der Fabrik Altdamm und Baumwolle (Nitrierlumpen) durchgeführt. Es wurden auf 200 g Zellstoff 2000 ccm Mercerisierlauge angewandt und nach $^1/_2$ stündigem Stehen mit 2000 ccm Wasser verdünnt. Die alkalilöslichen Produkte wurden für diese Versuche aber nicht erst abgeschieden, sondern je 200 ccm des alkalilöslichen Auszuges = 10 g Zellstoff (in einer Reihe nur 100 ccm = 5 g Zellstoff) abgemessen, mit der zur Hydrolyse benutzten Säure (Salz- oder Salpetersäure) neutralisiert, die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Mengen Säure zugefügt, auf 500 (in einer Versuchsreihe auf 600) ccm aufgefüllt und dann hydrolysiert. Die Versuche sind in den folgenden Tabellen 16—19 zusammengestellt.

Tabelle 16.

Hyrolyse des Alkaliauszuges aus Natronzellstoff Altdamm mit verdünnter Salzsäure.

Nr. des Versuchs	g 10 prozent. Salzsäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salzsäure	Kochdauer Std.	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Das Filtrat verbrauchte Fehling'sche Lösung ccm
				g aus 100 ccm alkal. Auszug	% vom Zellstoff	nicht mit Alkohol behandelt	mit Alkohol behandelt	
1	100	2	3	0,3446	7,3	0,0050	0,0000	100
				0,3472	7,3			100
2	200	4	3	0,3208	7,0	0,0032	desgl.	130
				0,3180	7,0	0,0036		130
3	300	6	3	0,2910	6,2	—	desgl.	130
				0,2826	6,0			130

Tabelle 17.

Hydrolyse des Alkaliauszuges aus Natronzellstoff Altdamm mit verdünnter Salpetersäure.

Nr. des Versuchs	g 20 proz. Salpetersäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salpetersäure	Kochdauer Std.	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Das Filtrat verbrauchte Fehlingsche Lösung ccm
				g aus 200 ccm alkal. Auszug	% vom Zellstoff	nicht mit Alkohol behandelt	mit Alkohol behandelt	
1	75	3	3	0,6834	7,2	0,0038	0,0016	240
				0,7134	7,5			245
2	125	5	3	0,6022	6,4	0,0070	0,0000	215
				0,6046	6,4			
3	250	10	3	0,5986	6,4	—	—	165
				0,6004				

Tabelle 18.

Hydrolyse des Alkaliauszuges aus Nitrierlumpen mit verdünnter Salzsäure.

Nr. des Versuchs	g 10 prozent. Salzsäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salzsäure	Kochdauer Std.	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Das Filtrat verbrauchte Fehlingsche Lösung ccm
				g aus 200 ccm alkal. Auszug	% auf Nitrierlumpen	nicht mit Alkohol behandelt	mit Alkohol behandelt	
1	120	2	3	0,9122	9,6	0,0062	0,0000	25
				0,8844	9,3			25
2	240	4	3	0,8434	8,9	0,0042	desgl.	45
				0,8604	9,1	0,0086		45
3	360	6	3	0,7796	8,2	—	desgl.	55
				0,7604	8,0			60

Tabelle 19.

Hydrolyse des Alkaliauszuges aus Nitrierlumpen mit verdünnter Salpetersäure.

Nr. des Versuchs	g 20 proz. Salpetersäure auf 500 ccm Flüssigkeit	Prozentgehalt der Hydrolysierflüssigkeit an Salpetersäure	Kochdauer Std.	Rückstand (Oxycellulose)		Furfurolphloroglucid aus dem Rückstand g		Das Filtrat verbrauchte Fehling'sche Lösung ccm
				g aus 200 ccm alkal. Auszug	% auf Nitrierlumpen	nicht mit Alkohol behandelt	mit Alkohol behandelt	
1	75	3	3	0,9226	9,7	—	0,0000	22,5
				0,9320	9,8			22,5
2	125	5	3	0,8840	9,3	0,0128	desgl.	30
				0,8724	9,2			20
3	250	10	3	0,8556	9,1	—	desgl.	30
				0,8478	9,0			30

Diese Untersuchungen bestätigen, daß die 5 prozent. Salpetersäure zur quantitativen Abscheidung der Oxycellulose aus den alkalilöslichen Produkten der Zellstoffe und damit als Mittel zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose in den Zellstoffen geeignet ist, insofern sie die in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes neben der Oxycellulose enthaltenen Substanzen (vornehmlich Hemicellulosen) bei dreistündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur in Lösung bringt, ohne die Oxycellulose merklich zu verändern.

Wie schon an anderer Stelle hervorgehoben ist, hat es sich als notwendig erwiesen, den Zellstoff nicht nur einmal, sondern wenigstens dreimal hintereinander mit 17 prozentiger Natronlauge zu behandeln, um die in den Zellstoffen neben der Normalcellulose (α-Cellulose) enthaltenen Abbauprodukte der Cellulose (Oxycellulose u. a.) und die Hemicellulosen vollständig von ersterer abzutrennen. Eine restlose Erschöpfung des Zellstoffes an Oxycellulose findet scheinbar aber auch hierbei nicht statt, wie aus folgender Tabelle 20 hervorgeht. Bei diesen Versuchen wurden die Zellstoffe (je 10 g lufttrockene Substanz) 7 mal hintereinander mit 17 prozent. Natronlauge ausgezogen, und in den Auszügen die Oxycellulose, wie vorstehend beschrieben, durch Hydrolyse mit 17 proz. Salpetersäure bestimmt.

Tabelle 20.

Oxycellulosebestimmungen in 7 Auszügen mit 17prozent. Natronlauge aus Sulfit- und Natronzellstoff.

	Auszug 1		2		3		4		5		6		7		Kupferzahl des Zellstoffes	Kupferzahl des Zellstoffes nach dreimaligem Ausziehen	Kupferzahl des Zellstoffes nach siebenmaligem Ausziehen
	Oxycellulose																
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%			
Sulfitzellstoff Waldhof (P.W. 8)	0,2711	2,89	0,0678	0,72	0,0626	0,67	0,0472	0,50	0,0374	0,40	0,0214	0,23	0,0221	0,23	2,16	0,76	0,46
Natronzellstoff der Fabrik Altdamm	0,8370	8,96	0,1331	1,43	0,1566	1,68	0,1117	1,19	0,1019	1,09	0,0606	0,65	0,0372	0,41	4,10	1,36	0,49

Daß bei erneuter Alkalibehandlung immer wieder Oxycellulose in den Auszügen nachgewiesen werden kann, findet seine Erklärung darin, daß durch die Alkalibehandlung selbst eine kleine Menge Oxycellulose entsteht[1]), die als konstanter Betrag in Abzug gebracht werden müßte.

Hierdurch wird indes die Anwendbarkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung der Oxycellulose nicht beeinträchtigt, es ist nur nötig, eine Vereinbarung über die Zahl der vorzunehmenden Alkaliauszüge zu treffen. Die Alkalibehandlung muß jedenfalls so lange fortgesetzt werden, bis die Mannose und Furfurol liefernden Hemicellulosen aus dem Zellstoff entfernt sind. Die Kupferzahlen der beiden Zellstoffe im ursprünglichen Zustande betrugen 2,16 und 4,10, nach der dritten Alkalibehandlung kamen sie auf 0,76 und 1,36, nach der siebenten Behandlung waren sie auf 0,46 und 0,49 gesunken, welche Werte nach weiterer Alkalibehandlung konstant blieben. Auch hier stehen die Kupferzahlen mit den Zahlen für den Oxycellulosegehalt nicht völlig im Einklang; während z. B. die Kupferzahlen der beiden Zellstoffproben nach der siebenten Alkalibehandlung praktisch gleich sind, ist der Oxycellulosegehalt des Natronzellstoffes fast doppelt so groß, wie der des Sulfitzellstoffes.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungsresultate ist vorderhand folgende Vorschrift für die quantitative Bestimmung der Oxycellulose in Zellstoffen aufgestellt worden:

10 g lufttrockener Zellstoff werden mit 100 ccm 17 prozentiger Natronlauge übergossen und unter öfterem Durchkneten $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Hierzu werden 100 ccm Wasser Wasser gegeben, worauf das Ganze gut durchgemischt und auf einem Porzellantrichter mit Siebboden abgesaugt wird. Die durch die Nutsche gegangenen Fasern werden durch Zurückgießen der Flüssigkeit aus dieser entfernt. Von dem klaren Filtrat werden 100 ccm in einen geräumigen Erlenmeyerkolben gebracht. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen und mit 5 prozent. Essigsäure digeriert, zum Schluß mit heißem Wasser neutral gewaschen, mit der Hand gut ausgedrückt und

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 222 und C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose S. 50.

zerzupft. Der Zellstoff wird dann noch einer zweiten und dritten Behandlung mit Natronlauge, wie vorher angegeben, unterworfen. Von den hierbei erhaltenen zwei Filtraten werden je 100 ccm mit 100 ccm des ersten Filtrats vereinigt. Diese 5 g Zellstoff entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit konzentrierter Salpetersäure neutralisiert, mit 125 ccm 20 prozent. Salpetersäure versetzt, mit Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und 3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Rückstand wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser neutral gewaschen, bei 100° im Warmwassertrockenschrank getrocknet, dreimal in Abständen von 2 Stunden gewogen und sein niedrigstes Gewicht zur Berechnung der Analyse benutzt.

Bei Anwendung dieser Analysenvorschrift wurden in den bekannten acht Zellstoffen die in nachstehender Tabelle 21 zusammengestellten Werte für den Oxycellulosegehalt ermittelt.

Tabelle 21.

Bestimmung des Oxycellulosegehaltes, der Kupferzahl und Säurezahl in acht verschiedenen Zellstoffen.

Art und Herkunft des Zellstoffes	Gehalt an Oxycellulose %	Kupferzahl nach Schwalbe	Säurezahl nach Vieweg
1. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Trick in Kehl	12,59	5,53	10,42
2. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Waldhof	4,55	2,58	6,17
3. Mitscherlich-Zellstoff der Fabrik Feldmühle in Cosel	15,66	4,91	4,40
4. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Sundern	3,59	2,93	3,70
5. Natronzellstoff der Fabrik Stahlhammer	5,39	2,19	1,15
6. Ritter-Kellner-Zellstoff der Fabrik Aschaffenburg	4,46	3,21	3,80
7. Wie vor., aber nach dem Verfahren von Opfermann entgummiert	2,17	1,79	0,85
8. Mit Alkali behandelter Zellstoff aus der Celluloidfabrik Eilenburg.	1,83	1,81	0,13

Die nach der von uns angegebenen Methode erhaltenen Werte zeigen recht bedeutende Unterschiede zwischen den einzelnen Zellstoffen an. Insbesondere erweisen sich die beiden Mitscherlich-Zellstoffe als außerordentlich oxycellulosereich (vgl. S. 248). Vergleicht man hiermit die Kupferzahlen nach Schwalbe, die wir zum Vergleich den gefundenen Werten für den Oxycellulosegehalt beigefügt haben, so zeigen sie zwar auch den höheren Oxycellulosegehalt der Zellstoffe an, aber bei vielen nicht in dem Grade, wie er durch die Oxycellulosebestimmung gefunden ist. Die Säurezahlen nach Vieweg erweisen sich als unbrauchbar für die Beurteilung des Oxycellulosegehaltes der Zellstoffe (vgl. S. 249). Sie sind im vorliegenden Falle weder mit den Werten für die Oxycellulose, noch mit den Schwalbeschen Kupferzahlen in Beziehung zu bringen.

Zur weiteren Bestätigung der Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode für Oxycellulose in Zellstoffen sei noch eine Versuchsreihe angeführt, durch die die Veränderung eines Zellstoffes (Sulfitzellstoff Feldmühle) durch die Chlorkalkbleiche, insbesondere auch bezüglich des Oxycellulosegehaltes, festgestellt werden sollte. Die einzelnen, verschieden stark gebleichten Proben des Zellstoffes wurden während der Chlorkalkbehandlung des Zellstoffbreies aus dem Bleichholländer in Abständen von je einer Stunde entnommen, die letzte Probe ist der fertige Zellstoff (Kreppapier). Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Gehalt an Oxycellulose sowie überhaupt an alkalilöslichen Produkten und an Furfurol (Xylan), sowie auf Kupfer- und Säurezahl finden sich in nachstehender Tabelle 22 (S. 262).

Aus den Untersuchungen ergibt sich folgendes: Während mit der Zunahme der Bleichung der Gehalt an alkalilöslichen Produkten und Oxycellulosen, sowie auch die Kupferzahl steigen, bleibt der Furfurol-(Xylan-)Gehalt nahezu unverändert. Durch die Behandlung mit Chlorkalk wird also, soweit sich aus diesen Untersuchungen erkennen läßt, nur der Oxycellulosegehalt verändert[1]), was sich auch in der Zunahme

[1]) Durch die Chlorkalkbleiche soll auch der Ligningehalt abnehmen, und die bisher für den Nachweis von Lignin bekannt gewordenen Methoden sprechen auch dafür.

Tabelle 22.

Veränderung des Oxycellulosegehaltes eines Zellstoffes bei zunehmender Chlorkalkbleiche.

Bezeichnung der Zellstoffprobe (Sulfitzellstoff Feldmühle)	Trockensubstanz %	Alkalilösliche Produkte %	Oxycellulose %	Furfuroldestillation		Kupferzahl
				Furfurol %	Xylan %	
Probe 1 ungebleicht	93,78	14,54	3,57	2,09	3,25	2,92
Probe 2 1 Stunde gebleicht	95,20	15,16	3,97	2,04	3,17	3,18
Probe 3 2 Stunden gebleicht	94,95	15,98	5,01	2,23	3,47	3,32
Probe 4 3 Stunden gebleicht	92,99	14,61 (zu niedrig)	5,32	2,21	3,44	3,32
Probe 5 fertig gebleichte Zellstoffmasse	87,50 (?)	17,23	7,66	2,12	3,30	3,67
Probe 6 fertiger Zellstoff (Kreppapier)	92,29	17,71	7,23	2,26	3,51	3,61

des Gehaltes an alkalilöslichen Produkten bei zunehmender Bleichung ausdrückt. —

Über die Untersuchungen der neben der Oxycellulose und den leicht hydrolysierbaren Hemicellulosen in den alkalilöslichen Produkten des Zellstoffes enthaltenen Nebenbestandteilen der α-Cellulose, von denen in erster Linie Hydrocellulose, Cellulosedextrine, Pektinstoffe und Lignin in Frage kommen, wird später berichtet werden (vgl. S. 247 oben).

Zusammenfassung.

1. Das Ausziehen des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge und das Fällen der gelösten Stoffe mittels Säure und Alkohol, das bisher schon zur Bestimmung der α-Cellulose (Normalcellulose) gedient hat, kann auch zur Bestimmung der verschiedenen neben dieser im Zellstoff enthaltenen Substanzen dienen.

2. Durch die Extraktion des Zellstoffes mit 17 prozent. Natronlauge werden Substanzen, wie Oxycellulose, Hydrocellulose, Cellulosedextrine u. a., also Abbauprodukte der Cellulose, und Hemicellulosen, wie Xylan und Mannan, von der α-Cellulose getrennt, außerdem wahrscheinlich auch Pektinstoffe und Lignin, falls diese noch im Zellstoff vorhanden sein sollten, ebenso Harze und Pflanzenfette.

3. Zur vollständigen Entfernung dieser Substanzen ist eine mehrmalige Behandlung mit der Alkalilauge erforderlich. Die Furfurol liefernden Bestandteile des Zellstoffes werden aber auch hierdurch noch nicht restlos entfernt.

4. Zur Erkennung der Natur der Hemicellulosen ist ihre Überführung in Zucker und deren Identifizierung erforderlich. Die Verzuckerung erfolgt nach den bisherigen Ermittlungen am besten durch 5 stündiges Erhitzen der alkalilöslichen Bestandteile des Zellstoffes mit 4 prozent. Salzsäure im kochenden Wasserbade.

5. Von Hemicellulosen wurde außer dem „Holzgummi“ bzw. Xylan, dessen Vorkommen im Zellstoff allgemein bekannt ist, auch Mannan bzw. eine bei der Hydrolyse mit schwacher Salzsäure Mannose liefernde Hemicellulose gefunden. Letztere ist nicht so fest an die eigentliche Cellulose gebunden, wie

das Xylan bzw. der beim Destillieren mit Salzsäure Furfurol gebende Anteil des Zellstoffes, wie die „entgummierten", d. h. mit Alkali nachbehandelten Zellstoffe von Aschaffenburg und Eilenburg zeigen (Tabelle 10 Nr. 7 und 8).

6. Ein Teil des bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol gebenden Anteils des Zellstoffes ist offenbar als Xylan, also als reine Xyloso-Hemicellulose, in diesem enthalten, während der andere, sehr viel fester gebundene Teil wahrscheinlich in einer anderen Form vorliegt.

7. Von den Abbauprodukten der Cellulose, die bei der Behandlung des Zellstoffes mit 17 prozent. Alkalilauge gelöst werden, läßt sich die Oxycellulose durch Kochen der aus dem alkalischen Auszug mittels Säure gefällten Substanzen mit 5 prozent. Salpetersäure quantitativ bestimmen. Die so erhaltene Oxycellulose ist wie die mittels Chlorkalklösung (1 % aktives Chlor) bei 24 stündiger Einwirkung auf Zellstoff hergestellte in 17 prozent. Natronlauge spielend löslich und gibt bei der Destillation mit Salzsäure (1,06) Methylfurfurol, das ein in Alkohol restlos lösliches Phloroglucid bildet. Dieses ist im Gegensatz zum Methylfurfurolphloroglucid aus Rhamnose (Methylpentose) nicht rotbraun, sondern schwarzbraun gefärbt, was wahrscheinlich durch eine Verunreinigung durch ein anderes Phloroglucid verursacht ist.

8. Die für die Bestimmung der Oxycellulose vorgeschlagene Methode erscheint für diesen Zweck geeigneter, als die Kupferzahl nach Schwalbe, die nur empirische Rückschlüsse auf den Oxycellulosegehalt gestattet, insofern durch sie die reduzierenden COH- und CO-Gruppen ihrer Menge nach ermittelt werden. Die Geeignetheit der neuen Methode ist bei der Chlorkalkbleiche eines Zellstoffes durch Untersuchungen von periodisch aus dem Bleichholländer entnommenen Proben bestätigt worden (Tabelle 22).

Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren auf Benzo- und Toluchinon;

von

B. Linke.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 16. November 1920.)

Im Anschluß an zahlreiche Arbeiten, welche die Reaktion zwischen Chinonen und aromatischen Aminen zum Studium hatten, und wo man Amine von mehr oder minder großer Reaktionsfähigkeit oder, was das gleiche ist, von mehr oder minder starker Basizität[1]), als die eine Komponente verwendete, wurde die Einwirkung von am Stickstoff der Amidogruppe äthylierten Aminobenzoesäuren — also verhältnismäßig träger Komponenten — auf Benzochinon und Toluchinon studiert.

Die in dieser Richtung hin gewonnenen Resultate, daß nämlich die Bildung des Dianilids stets über das Monoanilid führt[2]), können durch diese Untersuchungen nur bestätigt werden.

I. Einwirkung von Benzochinon. Läßt man alkoholische Lösungen der drei äthylierten Aminobenzoesäuren auf ebensolche Lösungen von Benzochinon (Chinon : Amin = 3 : 2) einwirken, so tritt dabei intensive Rotfärbung (Bildung des Additionsproduktes) und Ausflockung ein, welch letztere durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler, bzw. durch mehrtägiges Stehen beträchtlich vermehrt wird. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich Hydrochinon ab. Die ausgefallenen

[1]) Ville u. Astre, Compt. rend. **120**, 684, 878; Bull. soc. chim. 13, 746.

[2]) O. Suchanek, dies. Journ. [2] **90**, 467; Hermann u. Wilhelm Suida, Ann. Chem. **416**, 116.

Produkte stellen rotbraune, krystallinische Substanzen dar, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Aus den dunkel gefärbten Filtraten wurden nach dem Entfernen des Hydrochinons und der unveränderten Äthylaminobenzoesäuren die Monoanilide erhalten.

Arbeitet man in wäßriger, bzw. schwach essigsaurer Lösung und nimmt das Verhältnis der aufeinander reagierenden Komponenten, Chinon : Amin = 2 : 1, so entstehen Monoanilide. Die wäßrige Lösung der Komponenten färbt sich spontan schwarzgrün. Durch Eindampfen der Lösung wurde das Monoanilid gewonnen.

II. Einwirkung von Toluchinon. Während bei der Einwirkung von Benzochinon auf die äthylierten Aminobenzoesäuren (Benzochinon : Amin = 3 : 2) in alkoholischer Lösung Dianilidbildung eintritt, so führt die Kondensation beim Toluchinon, bei gleichbleibendem Verhältnis von Chinon zum Amin, nur bis zum Monoanilid. In wäßriger, bzw. schwach essigsaurer Lösung (Toluchinon : Amin = 2 : 1) entstehen gleichfalls, wie beim Benzochinon, Monoanilide.

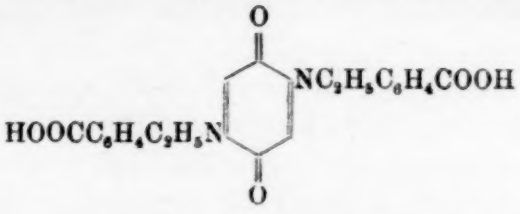
Experimenteller Teil.

A. Dianilide aus den drei äthylierten Aminobenzoesäuren und Benzochinon.

6,48 g Benzochinon und 6,60 g äthylierter ortho- bzw. meta- und para-Aminobenzoesäure, d. h. ein Verhältnis von Chinon zu Amin wie 3 : 2, wurden in je ca. 70 ccm heißem 95 prozentigen Alkohol gelöst und die vereinigten Lösungen mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Schon beim Vereinigen der beiden Komponenten trat starke Rotfärbung auf, beim Erhitzen sodann Ausscheidung eines dunkel gefärbten Niederschlages ein. Zwecks Vollendung der Reaktion wurde einige Tage stehen gelassen und sodann abfiltriert, hierauf mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Im Filtrate scheiden sich nach einiger Zeit zahlreiche Hydrochinonkryställchen ab. Der Reaktionsmechanismus ist folgender:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NHC_2H_5\\COOH\end{cases} + 3\,C_6H_4O_2 = C_6H_2O_2(N.C_2H_5C_6H_4COOH + 2\,C_6H_4(OH)_2$$

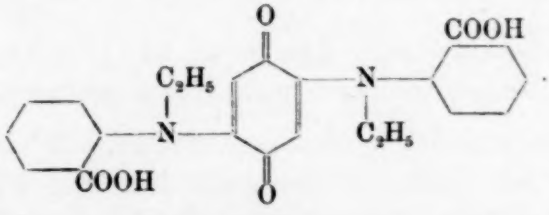
und den Dianiliden ist folgende Formel zuzuschreiben:



Eigenschaften der Benzochinondianilidocarbonsäuren.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Sie lösen sich etwas in heißem Alkohol, Äther und Essigäther mit gelber Farbe, in denselben Lösungsmitteln kalt sind sie unlöslich; in kaltem Aceton zum Teil, in heißem ganz mit gelbroter Farbe, in kaltem Pyridin mit roter Farbe, in Eisessig in der Kälte teilweise, in der Hitze ganz mit gelbbrauner Farbe, in heißem Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Verhalten gegen anorganische Substanzen: in Wasser unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die rasch in Rotgelb umschlägt, ohne Ausscheidung fester Substanzen auf Zusatz von Wasser fallen die Säuren als amorphe Niederschläge wieder aus. Konzentrierte Kalilauge und Natronlauge lösen nicht, wohl aber verdünnte; Ammoniak und Alkalicarbonate verhalten sich analog. Die Substanzen zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen langsam.

2,5-Di-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,

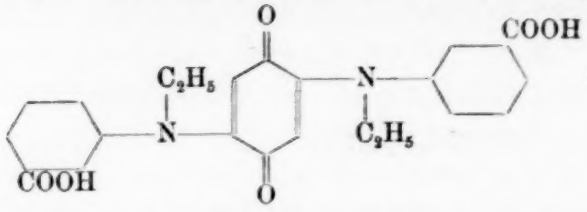


Braunes, krystallinisches Pulver aus Aceton.

0,2530 g gaben 0,6133 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.
0,1434 g gaben nach Kjeldahl 0,00944 g N.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_6N_2$:		Gefunden:
C	66,36	66,11 %
H	5,07	4,87 „
N	6,45	6,59 „

2,5-Di-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,

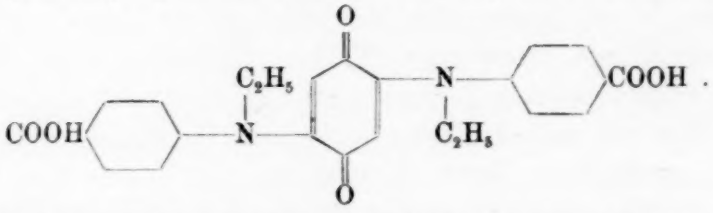


Schwarzbraunes, krystallinisches Pulver aus Aceton.

0,2114 g gaben 0,5135 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.
0,1447 g gaben nach Kjeldahl 0,00944 g N.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_6N_2$:		Gefunden:
C	66,36	66,25 %
H	5,07	4,94 „
N	6,45	6,53 „ .

2,5-Di-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,



Metallglänzende, dunkelrote Krystalle aus Aceton.

0,2828 g gaben 0,6858 g CO_2 und 0,1233 g H_2O.
0,6478 g gaben nach Kjeldahl 0,04032 g N.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_6N_2$:		Gefunden:
C	66,36	66,14 %
H	5,07	4,96 „
N	6,45	6,14 „ .

B. Monoanilide aus den drei äthylierten Aminobenzoesäuren und Benzochinon.

Die Monoanilide wurden auf zweierlei Weise gewonnen. Einmal aus den Filtraten, die nach dem Abfiltrieren der Dianilide zurückbleiben, das andere Mal aus den Komponenten in wäßriger Lösung.

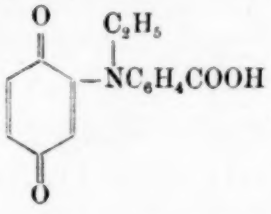
Das alkoholische Filtrat der Dianilide wurde eingedampft, dabei blieb ein von zahlreichen Hydrochinonkrystallen durchsetzter schwarzer Rückstand zurück, dem das Hydrochinon und eventuelle Äthylaminobenzosäure durch heißes Wasser entzogen wurde. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen,

um von eventuellem Dianilid zu trennen. Nach Verdunsten des Alkohols verblieb eine schwarze Masse von lackartigem Aussehen.

Was die zweite Darstellungsart anlangt, so wurden die Natriumsalze der drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren in reinem oder sehr schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst und die beiden Lösungen vereinigt, wobei sofort eine tief schwarzgrüne Färbung eintrat; die Lösung wurde gekocht, eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und die ausgefällte Substanz mit Wasser gewaschen. 2,16 g Benzochinon und 1,65 g Äthylaminbenzoesäure, bzw. die entsprechende Menge des Natriumsalzes, d. h. das Verhältnis von Chinon zu Amin wie 2 : 1, wurde auf die oben angegebene Weise behandelt. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:

$$2C_6H_4O_2 + C_6H_4NHC_2H_5COOH = C_6H_3O_2NC_2H_5C_6H_4COOH + C_6H_4(OH)_2.$$

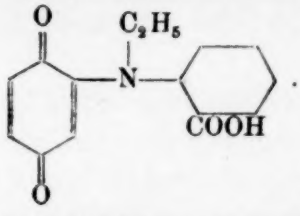
Ihre Konstitution entspricht der Formel:



Eigenschaften der Benzochinonmonoanilidocarbonsäuren.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht mit rotbrauner, in kaltem Äther etwas löslich mit brauner, in Essigäther leicht mit roter, in kaltem Nitrobenzol wenig mit gelber, in der Hitze besser mit rotbrauner, in Aceton und Pyridin sowohl kalt als heiß mit roter Farbe löslich; Chloroform löst sehr wenig, Benzol gar nicht. Verhalten gegen anorganische Agenzien: In kaltem Wasser unlöslich, in heißem zum Teil mit brauner Farbe löslich, mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine braune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser schwarzbraune Flocken abscheidet; konzentrierte Kalilauge und Natronlauge färben grün, beim Verdünnen braun werdend; verdünntes Ammoniak, sowie Lösungen der Alkalicarbonate bewirken Braunfärbung. Die Monoanilide haben keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,

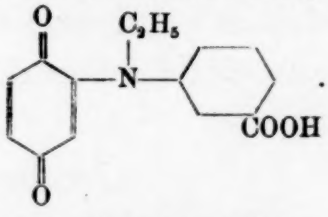


Dunkelbraunes, violettstichiges, krystallinisches Pulver.

0,2743 g gaben 0,6662 g CO_2 und 0,1147 g H_2O.
0,2150 g gaben nach Kjeldahl 0,01124 g N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	66,42	66,24 %
H	4,80	4,68 „
N	5,17	5,23 „ .

2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,

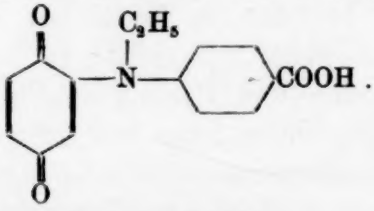


Dunkelbraunes, krystallinisches Pulver.

0,2600 g gaben 0,6345 g CO_2 und 0,1112 g H_2O.
0,2401 g gaben nach Kjeldahl 0,01172 g N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	66,42	66,42 %
H	4,80	4,79 „
N	5,17	5,29 „ .

2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon,



Schwarzer, krystallinischer Körper.

0,2533 g gaben 0,6159 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.
0,2168 g gaben nach Kjeldahl 0,01139 g N.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	66,42	66,31 %
H	4,80	4,70 „
N	5,17	5,25 „ .

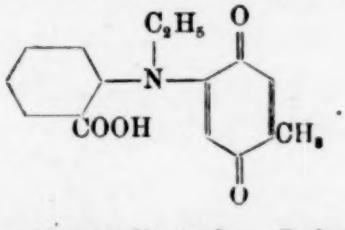
C. Monoanilide aus den drei äthylierten Aminobenzoesäuren und Toluchinon.

Die drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren liefern mit Toluchinon in alkoholischer Lösung, wie vorauszusehen war, nur Monoanilide. 3,66 g Toluchinon und je 3,30 g der drei erwähnten Säuren (Chinon : Amin = 3 : 2) wurden in je ca. 40 ccm heißem 95 proz. Alkohol gelöst und gekocht, wobei die Lösung klar blieb und keine Abscheidung von Dianilidochinon eintrat; Monoanilidochinon ist in Alkohol löslich. Wie einleitend bereits erwähnt, ist das Monoanilid auch beim Arbeiten in wäßriger Lösung bei geändertem Verhältnis von Chinon zu Amin erhältlich.

Eigenschaften dieser Monoanilide.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: In heißem Alkohol mit roter, in Äther und Essigäther mit gelbroter, in kaltem Pyridin und heißem Eisessig mit roter, in Aceton mit gelbroter, in kaltem Nitrobenzol zum Teil, in heißem vollkommen mit blutroter Farbe löslich, unlöslich in kaltem Benzol. Verhalten gegen anorganische Substanzen: In kaltem Wasser unlöslich, in heißem teilweise mit intensiv blauroter Farbe löslich; in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter (para-Verbindung), bzw. rotbrauner Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser rotviolette, bzw. rotbraune Flocken; mit konzentrierter Kalilauge oder Natronlauge keine Veränderung, beim Verdünnen mit Wasser rot, dann braungelb werdend; verdünntes Ammoniak und Alkalicarbonate ähnlich. Die Schmelzpunkte sind sehr unscharf und liegen sehr hoch.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,

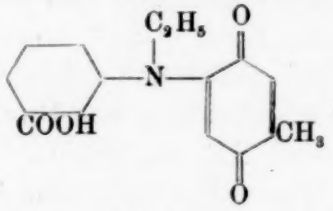


Schwarzviolettes, krystallinisches Pulver.

0,2114 g gaben 0,5230 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.
0,3221 g gaben nach Kjeldahl 0,01516 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	67,36	67,48 %
H	5,26	5,46 „
N	4,91	4,71 „ .

2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,

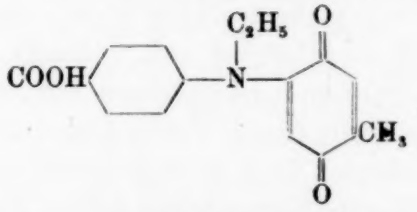


Dunkelviolettes, krystallinisches Pulver.

0,2082 g gaben 0,5102 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.
0,2653 g gaben nach Kjeldahl 0,01324 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	67,36	66,83 %
H	5,26	5,30 „
N	4,91	4,99 „ .

2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5,



Dunkelrotbraune, metallglänzende Krystalle.

0,2071 g gaben 0,5100 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.
0,3083 g gaben nach Kjeldahl 0,01403 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
C	67,36	67,17 %
H	5,26	5,13 „
N	4,91	4,55 „ .

Es sei mir noch gestattet, Herrn Hofrat Suida für seine Anregung und Ratschläge herzlichst zu danken.